

# EVALUERING VAN DIE HEGTING VAN ELASTOMERE AAN HOë-ENERGIE MATERIALE

*Deur : PW Barnard*



Tesis ingelewer te gedeeltelike voldoening aan die vereistes vir die Graad van Magister in die Natuurwetenskappe (Chemie) aan die Universiteit van Stellenbosch

**PROMOTORS:**  
Prof WJ Engelbrecht  
Dr SWJ van der Merwe

Stellenbosch  
Augustus 1994

## VERKLARING

Ek, die ondergetekende, verklaar hiermee dat die werk in hierdie tesis vervat, my eie oorspronklike werk is wat nog nie vantevore in die geheel of gedeeltelik by enige ander Universiteit ter verkryging van 'n graad voorgelê is nie.



30/11/94.....  
Datum

## OPSOMMING

'n HTPB-gebaseerde nitramiensamestelling (Giet PBX) is saamgestel uit verskillende komponente naamlik die nitramien (RDX; HMX), 'n prepolimeer (HTPB), 'n kruisbinder, 'n plastiseerder, 'n anti-oksideermiddel en 'n katalis. Die chemiese samestellings wat hiervoor gebruik word is bewese en word ook in Dryfmiddelsamestellings gebruik. Die hegting tussen die polimeerbinder en die nitramien is egter nie optimaal nie en kan tot sensitiviteitsprobleme aanleiding gee.

'n Komponent wat gebruik kan word om hierdie probleem te oorkom, is 'n bindmiddel. 'n Bindmiddel is 'n samestelling wat oor funksionele groepe beskik wat deur middel van chemiese of fisiese interaksie aan beide die binder en die nitramien bind.

Vyf verskillende potensiele bindmiddels is evalueer en die absolute effektiwiteit is aan die hand van meganiese sterkte analise toetse (Instron apparaat) evalueer.

Alternatiewe evalueringstegnieke is ook ondersoek. Kontakhoekmetings met 'n Dinamiese Kontakhoekmetings Apparaat (Wilhelmy tegniek) is geneem en energie analise berekeninge gebaseer op verskillende teorieë (Kaelble, Penn en Zisman), is uitgevoer. FTIR-metings is ook uitgevoer ten einde meer oor die wyse van interaksie te wete kom.

Teorieë, wat op grond van meganiese sterkte metings en wiskundige manipulasie, voorspellings oor die hegtingspotensiaal van 'n komponent maak, is ook evalueer. Die teorieë van Nielsen, Markin en Hori is evalueer.

Die resultate van die standaard treksterkte toetse bewys Dantocol DHE as die beste bindmiddel vir 'n HTPB-nitramien samestelling te wees. HX-752 lewer ook relatief goeie resultate. Die siloksaan, TMSPM het die eieskappe van die PBX drasties verswak. Kaelble se Surface Energetics Analyses gekombineer met fraktuurmeganika beginsels se voorspellings, gebaseer op desorpsiekontakhoekwaardes, korreleer kwalitatief baie goed met die meganiese sterkte resultate. Die tegniek se eenvoud en koste-effektiwiteit maak dit geskik vir soortgelyke ondersoeke.

Die resultate van die alternatiewe meganiese sterkte metings korroleer ook relatief goed met die standaard toets en Dantocol DHE presteer ook in hierdie gevalle deurgaans goed. Die toetse, behalwe Hori se toets word egter nie, weens praktiese redes en koste-effektiwiteit redes vir gebruik aanbeveel nie.

FTIR-metings was weers piek oorvleuelings moeilik interpreteerbaar in sommige gevalle. Piek verskuiwings is wel vir die waterstofbinding waargeneem, wat dui dat daar wel waterstofbindings tussen die nitramien en die bindmiddels is.

## **ABSTRACT**

A HTPB-based nitramine composition (Cast-PBX) consists of different components namely, the nitramine (RDX; HMX), a prepolymer (HTPB), a crosslinker, a plastisizer, anti-oxidising agent and a catalyst.

The chemical components that are used are proven and also find application in propellant compositions. The bonding between the polymer binder and the nitramine is not ideal and may lead to sensitivity problems.

A bonding agent is used to overcome this problem. A bonding agent has functional groups that can react via chemical or physical methods with both the binder and the nitramine. Five potential bonding agents were evaluated and mechanical strength analysis (Instron apparatus) was used as absolute effectivity criteria.

Alternative evaluation techniques were also investigated. Contact angles were measured with a Dynamic Contact angle measurement apparatus (Wilhelmy techniques) and energy analysis calculations based on various theories (Kaelble, Penn and Zisman) were done.

To learn more about the type or way of interaction, FTIR measurements were done.

The theories of Nielsen, Markin and Hori which are based on mechanical strength analysis and mathematical manipulations to predict the bonding potential of a component, were also investigated.

The results of the standard tensile strength test shown Dantocol DHE to be the best bonding agent for a HTPB-nitramine composition. Based on the results, HX-752 proves to be a good alternative. The siloxane, TMSPM had a drastic weakening effect on the mechanical strength of the PBX.

The predictions of Kaelble's Surface Energetic Analysis combined with fracture mechanic principles for the receding contact angle results, correlate qualitatively well with the tensile strength results. The simplicity and cost-effectivity of this technique makes it suitable for similar investigations.

The results of the alternative mechanical strength measurements also correlate well with that of the standard test and Dantocol DHE's effectivity was proved. Except for the Hori-test, these tests are not, due to practical and cost effectivity reasons, recommended.

The FTIR-measurements were, because of the overlapping of peaks, difficult to interpret. Shifts in peaks were observed and it proves the existence of Hydrogen bondings between the nitramine and the bonding agents.



Aan My Meisiekinders: Marianne, Carlie en Elaine

## DANKBETUIGINGS

Hiermee wens ek my opregte dank en hoë waardering te betuig aan:

- Dr SWJ van der Merwe en veral Prof WJ Engelbrecht vir hul bereidwilligheid tot hulp en ondersteunende aanmoediging gedurende hierdie ondersoek;
- Aan die Bestuur van Somchem en Krygkor, wat die geleentheid tot hierdie studie asook die finansiële hulp verskaf het;
- My kollegas, te veel om te noem, wat waardevolle bydraes gemaak het;
- Rhoda van den Berg, vir die geduld, vriendelikheid en bekwaamheid waarmee die woordverwerking afgehandel is; en
- Marianne, vir baie geduld en ondersteuning

LYS VAN TABELLE

## BLADSY

1.	BINDMIDDELS VIR HTPB/APC-SISTEME .....	9
2.	ORGANOSILAAN BINDMIDDELS .....	14
3.	VERWANTSKAP TUSSEN VISKOSITIET EN MOLEKULêRE MASSA VAN R1 EN R2 .....	16
4.	ORGANOMETALIESE TITANATE .....	18
5.	OPPERVLAKSPANNINGVERWANTSKAPPE .....	31
6.	FRAKTUURMEGANIKAVERWANTSKAPPE .....	31
7.	OPPERVLAKSPANNING VAN POLIMERE EN RDX .....	38
8.	DRAGO KONSTANTES C EN E (kJ/mol) .....	38
9.	WERK VAN ADHESIE TUSSEN RDX EN VERSKILLENDE POLIMERE (mJ/m <sup>2</sup> ) .....	38
10.	WERK VAN ADHESIE (mJ/m <sup>2</sup> ) TUSSEN RDX EN VERSKILLENDE POLIMERE - KALBLE-METODE .....	39
11.	POISSONVERHOUDING WAARDES VIR SILAANBINDMIDDELS IN APC/CTPB-SAMESTELLINGS .....	47
12.	N-NO <sub>2</sub> ABSORPSIE (cm <sup>-1</sup> ) .....	52
13.	OPPERVLAKSPANNING EIENSKAPPE VAN DIE TOETSVLOEISTOWWE BY 20 °C .....	57
14.	KONTAKHOEK-RESULTATE SOOS BEPAAL MET DIE DKH APPARAAT .	58
15.	OPPERVLAK ENERGIE RESULTATE VIR RDX: ADSORPSIEHOEK ....	61
16.	OPPERVLAK ENERGIE RESULTATE .....	62
17.	DIAMETER VAN SIRKELS .....	64
18.	OPPERVLAKSPANNING EIENSKAPPE - ADSORPSIEHOEK .....	65
19.	OPPERVLAKSPANNING EIENSKAPPE - DESORPSIEHOEK .....	66
20.	OPPERVLAKSPANNING EIENSKAPPE - GEMIDDELDEHOEK .....	66
21.	WERK VAN ADHESIE TUSSEN RDX EN DIE VERSKILLENDE SAME- STELLINGS .....	67
22.	INTERVLAKSPANNING ( $\gamma_{12}$ ) TUSSEN RDX EN DIE VERSKILLENDE SAMESTELLINGS .....	67
23.	KRITIEKE OPPERVLAKSPANNING WAARDES VAN BINDERSISTEME ..	72
24.	DIE VERANDERING IN DIE FREKWENSIE (cm <sup>-1</sup> ) VAN DIE KARAKTERISTIEKE PIEKE VAN RDX .....	83
25.	VERSKUIWING IN DIE FREKWENSIE VAN PIEKE VAN DIE BIND- MIDDELS .....	83
26.	MEGANIESE EIENSKAPPE VAN DIE ONGEVULDE BINDERSISTEME ..	86
27.	SWELVERHOUDING VAN DIE VERSKILLENDE SAMESTELLINGS .....	87

LYS VAN TABELLE  
(Vervolg)

BLADSY

28.	MEGANIESE EIENSKAPPE VAN DIE PBX-SAMESTELLINGS .....	87
29.	TOEPASSING VAN DIE PERFЕКTE ADHESIE VERGELYKING VAN NIELSEN .....	88
30.	TOEPASSING VAN DIE "GEEN ADHESIE" VERGELYKING VAN NIELSEN .....	89
31.	POISSONVERHOUDINGS VAN DIE VERSKILLENDE SAMESTELLINGS .	91
32.	TOETSRESULTATE VAN DIE HORI-TOETS .....	94

LYS VAN FIGURE

## BLADSY

1.	DIE STRUKTUUR VAN RDX EN HMX .....	2
2.	STRUKTUURFORMULE VAN HTPB .....	3
3.	STRUKTUURFORMULES VAN DIISOSIANATE .....	4
4.	STRUKTUURFORMULE VAN DIOKTIELADIPAAT .....	5
5.	GENORMALISEERDE KRITIEKE INISIASIE DRUK AS 'N FUNKSIE VAN HOLTE VOLUME .....	7
6.	HIPOTETIESE INTERMOLEKULÊRE KONFIGURASIE TUSSEN APC EN HTPB-BINDERSISTEEM .....	10
7.	HIPOTETIESE INTERMOLEKULÊRE KONFIGURASIE TUSSEN APC EN MAPO .....	11
8.	STRUKTUURFORMULE VAN DANTOCOL DHE .....	12
9.	STRUKTUURFORMULE VAN TRIETANOLAMIEN .....	13
10.	VOORGESTELDE REAKSIEMEGANISME VAN TRIALKOKSISILANE IN HMX/HTPB-SAMESTELLING .....	15
11.	REAKSIE VAN RDX MET KR 38S .....	19
12.	DEURSNIT VAN 'N VLOEISTOFDRUPPEL WAT RUS OP 'N VASTE OPPERVLAK TEEN 'N KONTAKHOEK VAN THETA ( $\theta$ ) .....	21
13.	VERBAND TUSSEN KONTAKHOEKE EN INTERVLAKSPANNING .....	27
14.	INTERVLAKFALING ONDER DRUK .....	28
15.	GRAFIEK VAN $\alpha$ VS $\beta$ SOOS DEUR YEE VERKRY .....	30
16.	$W/2\alpha_L$ VS $\beta/\alpha$ VAN HTPB, SOOS DEUR YEE VERKRY .....	32
17.	TREKSTERKTE VERBANDE .....	34
18.	BEPALING VAN DRAGO KONSTANTES .....	37
19.	METODE OM $\Delta G^S$ VIR ELKE PROBE TE BEPAAL .....	41
20.	BALKGRAFIEKE SOOS VERKRY MET PENN-METODE .....	43
21.	GRAFIEKE VAN SWEL VERWANTSKAPPE .....	45
22.	'N SKEMATIESE VOORSTELLING VAN (A) 'N SAMESTELLING SONDER EKSTERNE SPANNING (B) 'N SAMESTELLING ONDER SPANNING .....	47
23.	SPANNINGKRUIP VAN NIE-GEVULDE BINDER .....	48
24.	SPANNINGKRUIP EN ONTNATTING, SKEMATIES .....	48
25.	TOETSMONSTERKONFIGURASIE VAN HORI-TOETS .....	50
26.	VERWANTSKAPPE TUSSEN TREKSTERKTE EN BINDMIDDELINHOUD ..	50
27.	FTIR VAN APC, 752 EN 'N APC/HX-752-MENGSEL .....	51
28.	DIE KONTAKHOEK, THETA ( $\theta$ ) .....	55



LYS VAN FIGURE  
(Vervolg)

BLADSY

29.	DINAMIESE ADSORPSIE ( $\theta_{ads}$ ) EN DESORPSIE ( $\theta_{rec}$ ) KONTAKHOEKE SOOS DEUR DIE DKH APPARAAT BEPAAL .....	56
30.	$W_a/2\alpha_L$ VERSUS $\beta_L/\alpha_L$ VIR RDX : ADSORPSIEHOEKE .....	61
31.	OPPERVLAK ENERGIE DIAGRAM - ADSORPSIEHOEK .....	63
32.	OPPERVLAK ENERGIE DIAGRAM - DESORPSIEHOEK .....	63
33.	OPPERVALK ENERGIE DIAGRAM - GEMIDDELDE HOEK .....	64
34.	ZISMAN-KURWE VIR RDX .....	71
35.	BALKGRAFIEKE VAN RDX, DANTOCOL (0.3), DANTOCOL (0.6) EN HTPB/IPDI .....	73
36.	BALKGRAFIEKE VAN RDX, KR 12, LICA 12 EN TMP SM .....	74
37.	BALKGRAFIEKE VAN RDX, HX-752 (0.3) EN HX-752(0.6) .....	75
38.	$\cos \theta_{ads}$ VS OPPERVLAKSPANNING VIR RDX, DANTOCOL (0.3), DANTOCOL (0.6) EN HTPB/IPDI .....	76
39.	$\cos \theta_{ads}$ VS OPPERVLAKSPANNING VIR RDX, KR 12, LICA 12 EN TMP SM .....	77
40.	$\cos \theta_{ads}$ VS OPPERVLAKSPANNING VIR RDX, HX-752(0.3) EN HX-752 (0.6) .....	78
41.	$\cos \theta_{des}$ VS OPPERVLAKSPANNING VIR RDX, DANTOCOL (0.3), DANTOCOL (0.6) EN HTPB/IPDI .....	79
42.	$\cos \theta_{des}$ VS OPPERVLAKSPANNING VIR RDX, KR 12, LICA 12 EN TMP SM .....	80
43.	$\cos \theta_{des}$ VS OPPERVLAKSPANNING VIR RDX, HX-752(0.3) EN HX-752 (0.6) .....	81
44.	FTIR-SPEKTRA VAN RDX EN RDX/DANTOCOL .....	82
45.	TOETSMONSTER VIR MEGANIESE ANALISE .....	85
46.	GRAFIEK VAN DIE GEMIDDELDE SPANNING VS TOEGEPASTE KRAG VIR DANTOCOL (0.3 %) GEBASEERDE PBX .....	90
47.	TOETSMONSTER IN DIE AANGEPASTE HORI-TOETS .....	91
48.	TOETSOPSTELLING VIR DIE HORI-TOETS .....	92
49.	TOETSMONSTER NA ONTNATTING .....	93
50.	GRAFIEK VAN KRAG VS VERPLASING (HORI-TOETS) .....	93
51.	VOORSPELDE EFFEKTIVITEITSRANGORDE VOLGENS KALBLE-METODE, SOOS VERKRY MET DIE DESORPSIE KONTAKHOEKE IN VERGELYKING MET DIE VERKREE MEGANIESE STERKTE RANGORDE .....	97
52.	'N VERGELYK VAN DIE ABSOLUTE WAARDES VAN DIE KALBLE-METODE VIR DIE DESORPSIE KONTAKHOEK MET DIE MEGANIESE EIENSKAPPE WAARDES .....	98

## INHOUDSOPGAWE

## BLADSY

## HOOFSTUK 1 : INLEJDING ,DOELSTELLINGS EN WERKSWYSE

1.1	INLEIDING .....	1
1.2	DIE SAMESTELLING VAN 'N GIET-PBX-FORMULERING .....	2
1.3	DIE KOMPONENTE VAN DIE BINDERSISTEEM .....	3
1.4	DOELSTELLING .....	8
1.5	WERKSWYSE .....	8

## HOOFSTUK 2 : BINDMIDDELS

2.1	BINDMIDDELS VIR HTPB/AMMONIUMPERCHLORAAT (APC) - SISTEEM .....	9
2.2	BINDMIDDELS VIR NITRAMIEN/HTPB-SISTEME .....	11

## HOOFSTUK 3 : ADHESIE

3.1	Kaelble se "SURFACE ENERGETICS ANALYSIS" TEORIE .....	20
3.2	Falingsmekanika ("FRACTURE MECHANICS") .....	25
3.3	Verband tussen fraktuurmekanika en die SEA kriteria ...	26
3.4	Fowkes se suur/basis -interaksie teorie .....	34
3.5	Penn/Bowler-metode vir oppervlak-energiekarakterise- ring .....	41
3.6	Nielsen-teorie rakende die bepaling van die bindings- eienskappe tussen polimeer en vulstof .....	43
3.7	Kraus se sweltoetsteorie vir die bepaling van vulstof/ binder interaksie .....	44
3.8	Markin se Poissonverhouding teorie .....	46
3.9	Schwarzl se teorie betreffende die verband tussen ontnatting en kruip .....	48
3.10	Hori se makrokristal/binder kombinasie vir die bepaling van adhesie sterkte .....	49
3.11	Bepaling van die tipe intervlakinteraksie deur middel van FTIR-spektroskopie .....	51

## HOOFSTUK 4 : EKSPERIMENTELE ONDERSOEKE

4.1	INLEIDING .....	53
4.2	OPPERVLAK ANALISES .....	54
4.3	OPPERVLAK ENERGIE BEREKENINGE AAN DIE HAND VAN Kaelble se teorie .....	60

## INHOUDSOPGAWE (Vervolg)

4.4	ZISMAN SE KRITIEKE OPPERVLAKE SPANNING ( $\gamma_c$ ) .....	71
4.5	PENN-METODE VAN EVALUERING .....	73
4.6	FOURIER TRANSFORMASIE INFRAROOI SPEKTROSKOPIE ONDERSOEK .....	82
4.7	METINGS VAN MECHANIESE EIGENSAPPE .....	85

## HOOFSTUK 5 : GEVOLGTREKKINGS

5.1	IDENTIFISERING VAN 'N GESKIKTE BINDMIDDEL .....	95
5.2	DIE BEOORDELING VAN DIE EVALUERINGSTEGNIEKE .....	96

## HOOFSTUK 1

### INLEIDING, DOELSTELLING EN WERKSWYSE

#### 1.1 INLEIDING

Die voortdurende soeke na kragtiger dog veiliger plofstof samestellings het daartoe aanleiding gegee dat navorsers reeds in die vroeë vyftigerjare met polimere as binders vir hoë energie brisantstowwe (RDX, HMX) begin eksperimenteer het. Dié Plastiek Gebonde Brisantstowwe ("Plastic Bonded Explosives - PBX", voortaan PBX) het egter eers in die laat sewentigs werklik begin byval vind. Tans word PBX feitlik deurgaans gebruik en word daar van pers-, giet- en ekstrusietegnieke, afhangende van die vorm en/of karakteristiek wat van die finale produk verlang word, gebruik gemaak om dit te vervaardig.

Gietbare Plastiek Gebonde Brisantstowwe (voortaan Giet-PBX) word hoofsaaklik gebruik in toepassings waar die sensitiwiteitskriteria 'n kritieke faktor is. Poliuretane en meer spesifiek, hidroksi-getermineerde-polibutadiëen (HTPB) gebaseerde poliuretaan word tans oorwegend as binder vir Giet-PBX gebruik. Die vervaardiging van Giet-PBX kan in die volgende stappe opgedeel word:

- Die vermenging (homogenisering) van die komponente van die bindersisteen (kruisbinder uitgesluit),
- die inmenging van die brisantstof in die bindersisteen,
- die byvoeging van die kruisbinder,
- die giet van die finale produk in die verlangde huls en
- die verharding van dié gietsel in 'n oond by 'n geskikte temperatuur.

Die relatief hoë viskositeit (ca 5-10 kPoise) van die mengsels noodsaak die gebruik van hoë-wringkragmengers in die vervaardigingsproses. Verder word onder vakuum gemeng en gegiet ten einde die verkryging van 'n homogene produk, sonder ingeslote lug, te verseker. Die teenwoordigheid van lug (lugholtes) in die gegote produk verswak nie net die meganiese eienskappe daarvan nie, maar het ook 'n negatiewe invloed op sensitiwiteit.

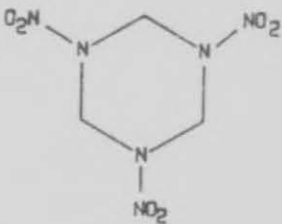
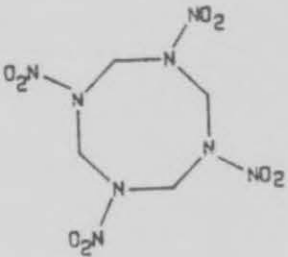


## 1.2 DIE SAMESTELLING VAN 'N GIET-PBX-FORMULERING

'n Tipiese voorbeeld van die samestelling van 'n formulering, is soos volg:

KOMPONENT	INHOUD (MASSAPERSENTASIE)
Brisantstof*	86.00
Prepolimeer (HTPB)	9,60
Kruisbinder	0.65
Plastiseerder	3.74
Anti-oksideermiddel	0.01
Katalis	0.001

\*Die brisantstowwe ter sprake is die nitramiene, HMX (siklotetrametileentetranitramien) en RDX (siklotrimetileen-trinitramien). Die struktuurformules van die twee produkte word in Figuur 1 getoon.

BRISANTSTOWWE	STRUKTUURFORMULE
RDX	
HMX	

FIGUUR 1 : DIE STRUKTUURFORMULES VAN HMX EN RDX

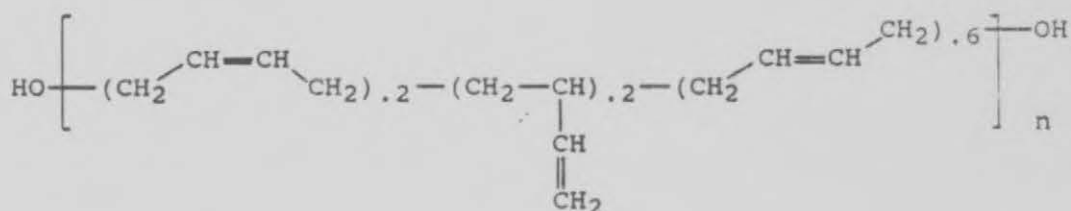


### 1.3 DIE KOMPONENTE VAN DIE BINDERSISTEEM

Soos bo aangetoon is die bindersisteen uit verskillende komponente, waarvan verskillende hoeveelhede benodig word, saamgestel. Die komponente en die doel daarvan in die bindersisteen sal voorts kortliks bespreek word.

#### 1.3.1 Prepolimeer

Die ruggraat van die poliuretaanbindersisteen is die vloeibare hidroksi-getermineerde homopolimeer van butadien, HTPB.

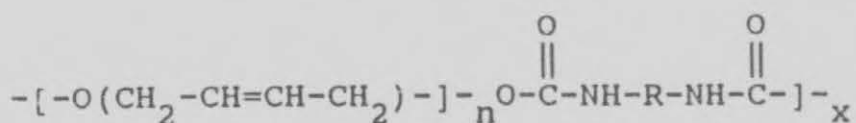
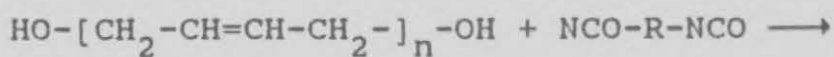


FIGUUR 2 : STRUKTUURFORMULE VAN HTPB

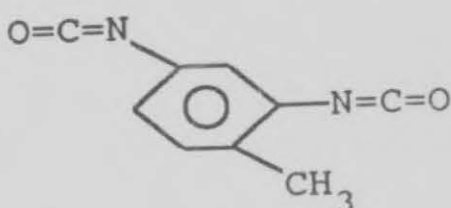
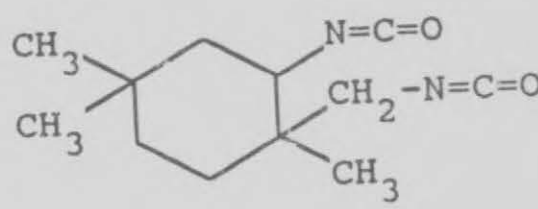
Die prepolimeer - wat deur middel van 'n anioniese of vry radikaal meganisme vervaardig word - bevat hoofsaaklik primêre terminale hidroksielgroepe van die alliliese tipe, wat veral met die aromatiese isosianate hoë reaktiwiteit toon. Die koolwaterstof polibutadien-ruggraat van die uiteindelijke poliuretaan verleen unieke eienskappe onder andere goeie lae temperatuureienskappe en hidrolitiese stabiliteit, daaraan.

#### 1.3.2 Kruisbinder

Binding vind plaas tussen die OH-funksionele groepe van die HTPB en NCO-funksionele groepe van die diisosianaat - wat deurgaans as kruisbinder gebruik word - om die poliuretaanmatriks te vorm. Die brisantstofkristalle word binne dié matriks vasgevang.



Aromatiese diisosianate word oor die algemeen, weens hul hoë reaktiwiteit met HTPB, gebruik. 'n Verskeidenheid van aromatiese diisosianate is beskikbaar, maar daar word hoofsaaklik van tolueendiisosianaat (TDI) en isofooroondiisosianaat (IPDI) in die ploffstofbedryf gebruik gemaak.

NAAM	CHEMIESE NAAM	CHEMIESE STRUKTUUR
TDI	Tolueendiisosianaat	
IPDI	Isofooroondiisosianaat	

FIGUUR 3 : STRUKTUURFORMULES VAN DIISOSIANATE

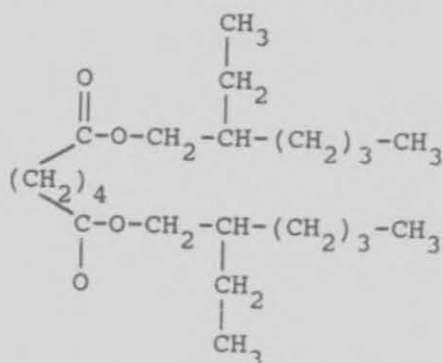
### 1.3.3 Katalisator

'n Katalisator word altyd vir bogenoemde kruisbindingsreaksie gebruik. Metaalchelate soos ysterasetielasetoat,  $\text{Fe}(\text{AA})_3$  met struktuurformule  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  is vir baie jare oorwegend gebruik. Dibutieltindilaraat (DBTL) en ook trifeniëlbismut (TPB) - wat 'n karakteristieke induksie periode het wat 'n lang potlewe (tyd wat mengsel gietbaar is) verseker - word tans ook algemeen gebruik.

#### 1.3.4 Plastiseerder

Plastiseerders word in die bindersisteem gebruik om die prosesbaarheid te verbeter en meganiese eienskappe te manipuleer. Verbindings met lae dampdruk word hoofsaaklik as eksterne plastiseerders vir die poliuretaansisteme gebruik. Dié plastiseerders bind deur middel van Van der Waalskragte, aan die binder, maar behou hul molekulêre identiteit.

Die vermoë van die polimeer/plastiseerder-sisteem om oor lang tye onder ekstreme kondisies verenigbaar te bly is uiters kritiek in die ploffstofbedryf. Swak verenigbaarheid impliseer swak meganiese eienskappe, wat in effek bydra tot 'n ongewenste verhoging in die sensitiwiteit van die brisantstofsamestelling. Dit is om hierdie rede dat die di-estertipe plastiseerders soos dioktieladipaat (DOA) - wat 'n relatief groot molekulêre struktuur en polariteit het en dus nie so maklik migreer nie - eerder aangewend word.

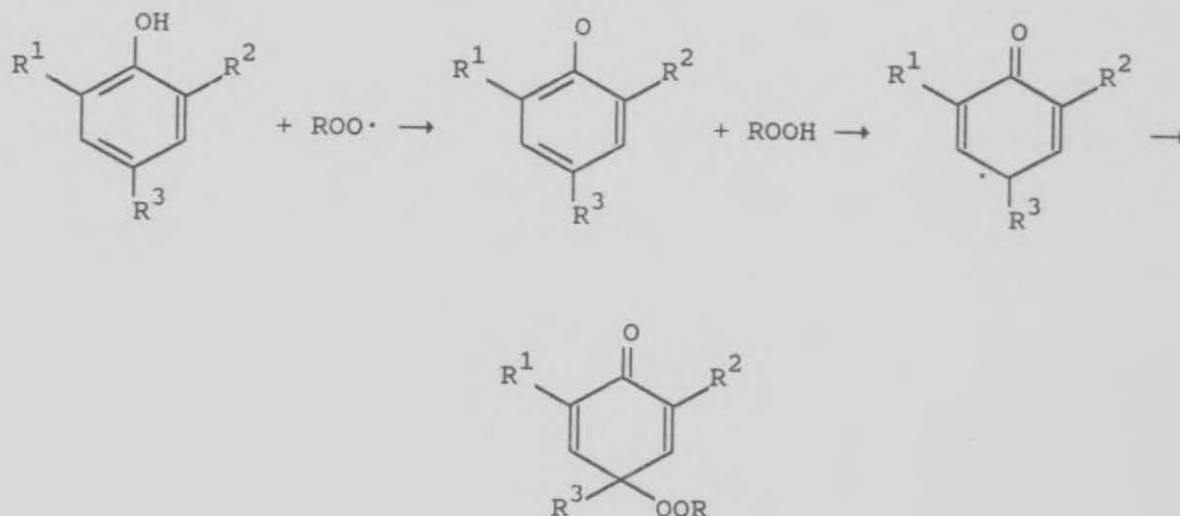


FIGUUR 4 : STRUKTUURFORMULE VAN DIOKTIELADIPAAT

#### 1.3.5 Antioksideermiddel

Suurstof het 'n negatiewe invloed op die stabiliteit van die polibutadien op die lang termyn deurdat dit met die dubbelbinding van die vinielstruktuur reageer. Dit kan tot 'n verhoging in die kruisbindingsdigtheid lei, wat weer 'n groot invloed op die meganiese breek eienskappe van die finale produk het.

Die effek word inhibeer deur die gebruik van 'n antioksideermiddel. Antioksideermiddels wat veral toepassing vind is die gehinderde fenole en meer spesifiek 2,2-metileenbis [4-metiel-6-tertiêrebutiel-fenol (AO2246) ]. Hieronder word die werking van sodanige gehinderde fenol op 'n baie eenvoudige wyse beskryf.



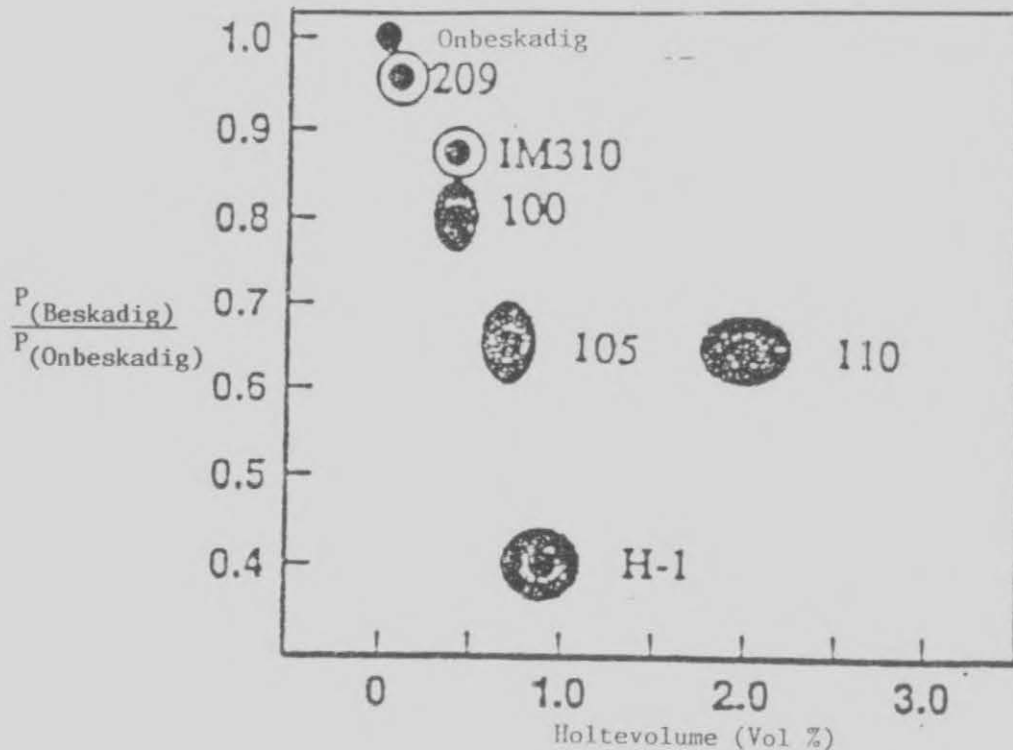
Hierdeur word die reaktiewe aikielperoksie radikaal uit die sisteem verwyder.

#### 1.3.6 Bindmiddel, 'n addisionele komponent

'n Giet-PBX saamgestel uit die komponente soos bespreek is relatief onsensitief in vergelyking met die konvensionele harde bros produkte. Dit is egter so dat die teenwoordigheid van interne skade (holtes, krake) in dié produk die potensiele voordele daarvan ongedaan maak. Die skade in die vorm van interne porositeit kan op verskeie maniere geskep word:

- Meganiese vervorming deur lae-belasting trek- en skuifkragte asook hoë-belasting koeël/fragment impak.
- Die berging van die materiale onder ekstreme temperatuur en/of vogtige kondisies in operasionele omstandighede soveel so, dat holtes en mikrokrake ontstaan.
- Swak proseseringskondisies (onvoldoende vakuum of oormaat water teenwoordig om met isosianaat te reageer).
- Termies geïnduseerde gasskepping (afkook-omgewing of versnelde veroudering by verhoogde temperature).

'n Onderzoek wat deur H.P. Richter et al<sup>1</sup> gedoen is het getoon dat met net 1 % skade (in die vorm van holtes) die druk wat nodig is om die produk te inisieer met 50 % verlaag word of, anders gestel, die produk is dubbel so sensitief (sien Figuur 5).



FIGUUR 5 : GENORMALISEERDE KRITIEKE INISIASIE DRUK AS 'N FUNKSIE VAN HOLTE VOLUME

Die strewe is dus na skadevrye en skadebestande energetiese materiale. Terwyl die vervaardiging van skadevrye produkte tot 'n groot mate van prosesbeheer afhanklik is, word skadebestandheid deur verskeie faktore - veral deur die mate van adhesie interaksie tussen die brisantstof en die bindersisteem - bepaal. Weinig of geen adhesie-interaksie tussen die polimeer en brisantstof kan tydens die toepassing van eksterne stimuli tot holtevorming, weens die ontnatting/losskeuraksie, aanleiding gee.

Oberth en Breunner<sup>2</sup> het die ontnattingsbeginsel en die interaksie tussen 'n vulstof en bindersisteem breedvoerig ondersoek en bepaalde afleidings gemaak. Hulle het onder andere bevind dat ontnatting (holtevorming) afhanklik is van die elastiese modulus van die samestelling en dat ontnatting voorkom kan word indien 'n laag met 'n



hoë modulus rondom die vulstof geskep word. Hulle postuleer verder dat so 'n hoë moduluslaag deur middel van 'n bindmiddel geskep kan word.

Bindmiddels word beskryf<sup>3</sup> as lae molekulêre massa verbindings wat oor funksionele groepe beskik wat of met die vulstof reageer ('n primêre chemiese binding word geskep) of oor hoër polariteit as die van die binderkomponente beskik, sodat daar 'n sekondêre ioon-polêre aantrekkingskrag tussen die vulstof en die bindmiddel bestaan. Dit beskik verder oor funksionele groepe wat met of die prepolimeer of die kruisbinder reageer. 'n Bindmiddel vorm dus 'n chemiese skakel tussen die vulstof en die bindersisteem.

#### 1.4 DOELSTELLING

Die studie wat in hierdie tesis vervat is handel enersyds oor die identifisering van potensieel geskikte bindmiddels vir gebruik in giet-PBX en andersyds oor tegnieke om die potensiaal van 'n bindmiddel effektief dóg eenvoudig te bepaal.

#### 1.5 WERKSWYSE

In hoofstuk 2 word 'n oorsig van bindmiddels soos van toepassing op vuurpyldryfmiddels en brisantstowwe gegee.

In hoofstuk 3 word die teorie van adhesie en benatting volledig bespreek. Tegnieke om op teoretiese of indirekte maniere voorspellings oor die hegting tussen 'n binder en 'n vulstof te maak, word ook aangespreek.

In hoofstuk 4 word die eksperimentele ondersoeke wat met die ondersoek saamgegaan het, bespreek. Die eksperimentele kondisies word bespreek, data verwerking word demonstreer, eksperimentele resultate word rapporteer en afleiding op grond van die resultate word gemaak.

In hoofstuk 5 word die resultate aan die hand van die doelstelling evalueer. Finale gevolgtrekkings en aanbevelings word gemaak.

## HOOFSTUK 2

## BINDMIDDELS

Die belangrikheid van bindmiddels blyk uit hoeveelheid navorsing- en ontwikkelingstyd wat wêreldwyd in die militêre bedryf aan die onderwerp gewy word. Besondere welslae is reeds met die daarstelling van geskikte bindmiddels vir Ammoniumperchloraat / HTPB gebaseerde vuurpyldryfmiddel-samestellings gemaak. Wat bindmiddels vir nitramien gebaseerde samestellings betref, is daar ook reeds verskeie kandidate geïdentifiseer. Vervolgens dus 'n bespreking van die status ten opsigte van die identifisering van bindmiddels en die teorieë daaromtrent.

## 2.1 BINDMIDDELS VIR HTPB/AMMONIUMPERCHLORAAT (APC)-SISTEEM

Verskeie aziridiene en poli-alkielamiene is reeds as potensiële bindmiddels evalueer en in Tabel 1 word van die belangrikstes aangetoon <sup>4,5,6</sup>.

TABEL 1 : BINDMIDDELS VIR HTPB/APC-SISTEME

SAMESTELLING	AFKORTING
1,1'-(fenileen dikarboniel)bis(2-metielaziridien)	HX-752
tri[1-(2-metiel)-aziridiniel]fosfien oksied	MAPO
Reaksieproduk van MAPO:adipiensuur:wynsteensuur (20:7:3)	MT-4
Reaksieproduk van tetraëtileenpentamien: akrilonitriël: gliserol	HX-878 Tepanol
Reaksieproduk van tetraëtileenpentamien en akrilonitriël	HX-879 Tepan

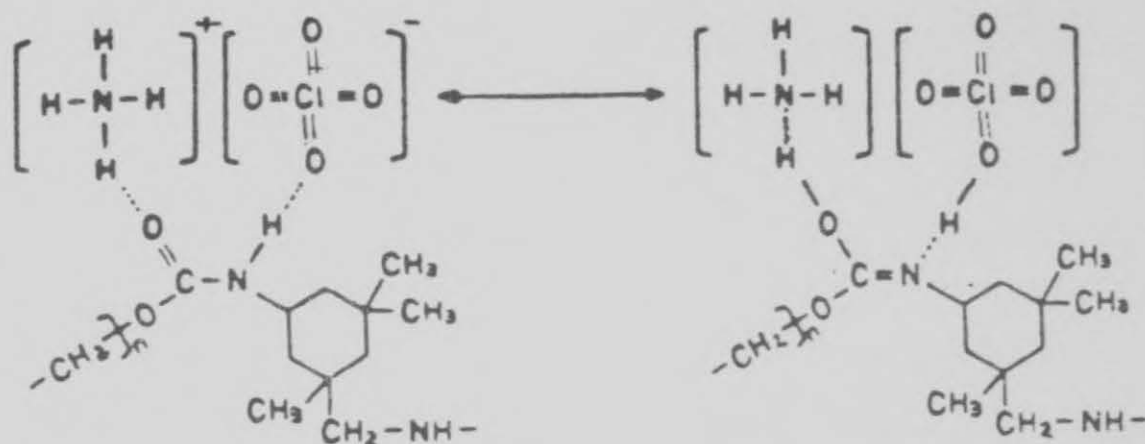
Verskeie tegnieke is gebruik om die effektiwiteit van die bindmiddels en ook die betrokke reaksiemeganismes te bepaal. Die tegnieke sal in detail in Hoofstuk 3 bespreek word.

Twee belangrike konkrete afleidings wat uit die ondersoeke voortvloei is dat:

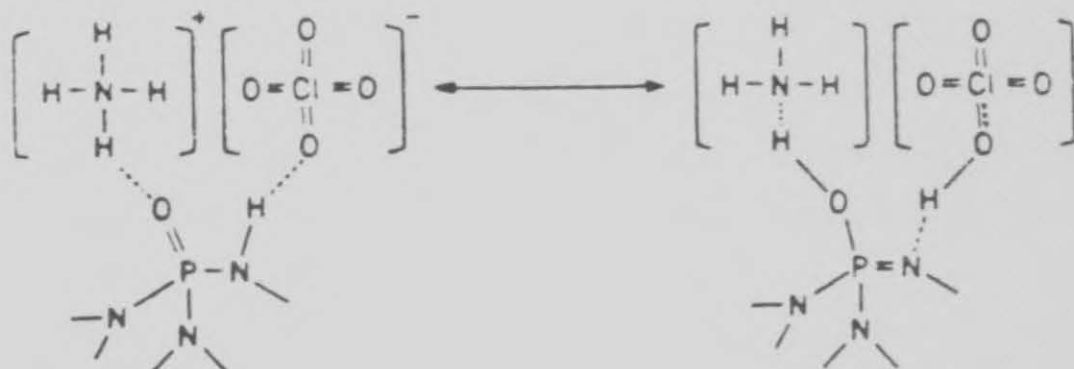
- die aziridiene goeie bindmideleienskappe openbaar, en
- die effektiwiteit daarvan konsentrasie-afhanklik met 'n definitiewe maksimum limiet is.

Oor die wyse van interaksie tussen APC en die aziridienne word daar egter tot 'n groot mate nog gespekuleer<sup>5</sup>. Daar word onder andere aangevoer dat APC 'n katalitiese invloed tot die breking van die imienring het. Verder word dit aanvaar dat waterstofbindingskragte 'n belangrike rol speel en dat die effek van die bindmiddel aan die toename in die hoeveelheid polêre groepe toegeskryf moet word.

Aan die begin van die verhardingsproses is elektronegatiewe atome na die waterstofatome van APC en elektropositiewe atome na die suurstofatome daarvan gerig. Die waterstofbindings wat gevorm word dra gevolglik by tot die versterking van die band tussen die APC en die HTPB-bindersisteen. Figuur 6 en 7 toon hipotetiese intermolekulêre konfigurasies tussen APC en onderskeidelik die HTPB-bindersisteen en MAPO<sup>6</sup>.



FIGUUR 6 : HIPOTETIESE INTERMOLEKULÊRE KONFIGURASIE TUSSEN APC EN HTPB-BINDERSISTEEM



FIGUUR 7 : HIPOTETIESE INTERMOLEKULÊRE KONFIGURASIE TUSSEN APC EN MAPO

Hori et al<sup>6</sup> voer verder die volgende redes aan waarom 'n oormaat hoeveelheid bindmiddel - wat 'n hoë hoeveelheid polêre groepe impliseer - 'n vermindering in die adhesie-kragte tot gevolg het :

- Elektropositiewe en elektronegatiewe atome kan na mekaar beweeg om waterstofbindings in die polimeerfase - voordat dit met APC in kontak kon kom - te vorm. Dit kan 'n verlaging in die konsentrasie polêre groepe in die omgewing van die intervlak tot gevolg hê en
- 'n Toename in die residuele spanning in die polimeerfase te weeg bring.

## 2.2 BINDMIDDELS VIR NITRAMIEN/HTPB-SISTEME

Die uitgangspunt van die navorsers was om - soos in die geval van APC - groepe wat via waterstofbindings en/of suur-basis interaksie met nitramiene assosieer en ook oor die nodige funksionele groepe beskik om aan die bindersisteen te kan bind, in verbindings in te bou.



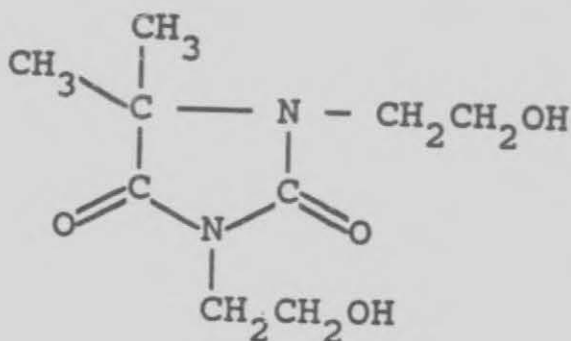
### 2.2.1 Nitrosellulose

Brodman<sup>7</sup> het die interaksie tussen nitrosellulose (NS) en RDX/HMX ondersoek. Infrarooi spektra is van RDX-NS en HMX-NS films, wat vanuit 'n etielasetaatoplossing op 'n NaCl-plaat gepresipiteer is, geneem. Die verskuiwing van die OH-rekvibrasie van die nie-geësterifiseerde hidroksielgroep in NS dui, aldus die skrywer, op waterstofbinding met die suurstofatome van RDX.

### 2.2.2 Gesubstitueerde amiede

Perrault<sup>8</sup> het die gebruik van twee tipes amiede as adhesie promotors vir RDX-HTPB formulerings gepatenteer. 'n Voorbeeld van elke tipe is N,N-di(2-hidroksi-etiel)-4,4- dimetielhidantoin (Handelsnaam: Dantocol DHE; Vervaardiger : Glyco Chemicals) en 4-hidroksi-N,N-dimetiel-butieramied.

Die keuse van die verbindings is toeskryfbaar aan die bevinding dat HMX komplekse met sekere amiedes vorm. Verbindings met amiedgroepe - om met nitramien te reageer- en hidroksielgroepe - wat deelneem aan uretaan kruisbindingsreaksie - is dus gekies.



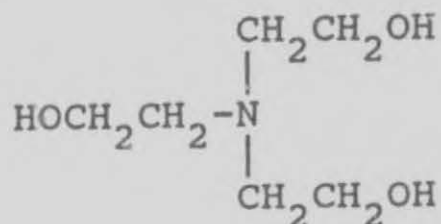
FIGUUR 8 : STRUKTUURFORMULE VAN DANTOCOL DHE

### 2.2.3 Trietanolamien

Hasegawa<sup>4,9</sup> propageer die gebruik van trietanolamien (TEA) as bindmiddel vir RDX-HTPB samegestelde dryfmiddel. 'n Verbetering in treksterkte eienskappe, maar met 'n drastiese toename in die viskositeit van die mengsel, is waargeneem. IR-spektra van die RDX-TEA het egter geen verandering in die RDX se spektrum gewys nie.



Alhoewel die interaksie in die sisteem nie verstaan word nie, word oor die moontlikheid van 'n suur-basis interaksie tussen die nitramiene en die tersiêre amiengroepe gespekuleer. Die drie hidroksielgroepe kan weereens deelneem aan die uretaan kruisbindingsproses.



FIGUUR 9 : STRUKTUURFORMULE VAN TRIETANOLAMIEN

#### 2.2.4 Wateroplosbare proteïene (dierlike kollageen)

Allen<sup>10</sup> het die gebruik van die proteïene as bindmiddels vir RDX en HMX gepatenteer. Die ploffstof is deur middel van waterflodderproses met die proteïen bedek. Verbetering in die treksterkte eienskappe word rapporteer, maar verlenging was oor die algemeen laer as die van standaard formulerings.

Die skrywer stel voor dat die proteïen oor reaktiewe groepe byvoorbeeld karboniel, hidroksiel en amiene beskik wat met aziridienne, epoksies en isosianate van verskeie bindersisteme kan reageer en gekruisbind kan raak. Die aminogroep kan moontlik 'n suur-basis interaksie met die RDX ondergaan.

#### 2.2.5 Behandeling met polimere met hidroksielgroepe, aminosilane, en hidroksiel-vormende verbindinge

Kincaid en Reed<sup>11</sup> het 'n reeks oppervlakbehandelings vir RDX en HMX gepatenteer. Die nitramiene is eers met 'n polimeer wat oor hidroksielgroepe (byvoorbeeld nitrosellulose) beskik, bedek. 'n Suspensie van die bedekte nitramien en fluorokoolstof-oplosmiddel is vervolgens met 'n verdunde aminosilaan oplossing behandel. Die aminosilaan is veronderstel om oor primêre- of sekondêre amiengroepe te beskik. Die skrywers maak daarop aanspraak dat die silaangroep met die hidroksielgroep van die polimeer reageer. Na filtrering en was is die bedekte nitramien met 'n benseenoplossing van 'n

verbinding - byvoorbeeld polikaprolaktoon wat met die aminogroepe reageer om hidroksielgroepe te vorm - behandel. 'n Verbetering in die binding en taatheid van die finale dryfmiddelsamestelling is gerapporteer.

Die interaksie tussen RDX en die oppervlakmateriale word geensins in die patent aangespreek nie. Die vorming van 'n kompleks tussen HMX en laktone - maar nie tussen RDX en laktone - word wel deur Selig<sup>12</sup> gerapporteer. Die laktoon wat in die behandeling gebruik is kan dus tot 'n reaksie - ten minste met HMX - aanleiding gee.

#### 2.2.6 Organosilaanverbindings

Die potensiaal van organosilaanverbindings as bindmiddels in HTPB/HMX- samestellings is deur An Lu Leu<sup>13</sup> ondersoek. Baie goeie verbetering in treksterkte en verlenging word rapporteer. Die verbindings wat ondersoek is word in Tabel 2 getoon. Die spesifieke keuses en die resultate word aan die hand van die teorie van adhesie verklaar :

TABEL 2 : ORGANOSILAAN BINDMIDDELS

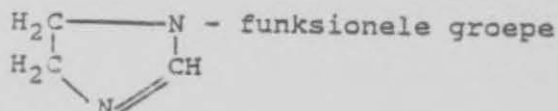
SAMESTELLING	AFKORTING
Triaminosilaan	TRIAMINO
4,5 dihidroksi-1-[3-(triëtoksisiliel)-imiedasool	IMEO
r-metakriel-oksiopropiel-trimëtoksisilaan	MEMO
Viniëltriëtoksisilaan	VTEO
r-aminopropiel-triëtoksisilaan	AMEO
r-merkaptopropiel-trimëtoksisilaan	MTMO

#### -Suur-basis interaksie

Verbindings soos MTMO, AMEO en TRIAMINO bevat -N= of -S- funksionele groepe wat oor enkelpaar-elektrone beskik. Die groepe kan Lewis-komplekse met HMX vorm, waardeur die binding met HMX verhoog word.

-Soorgelyke struktuur effek

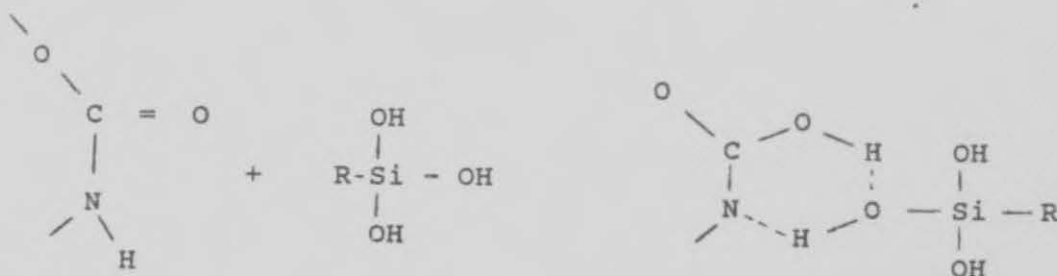
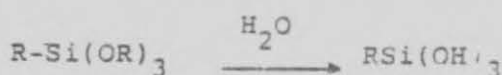
'n Verbinding soos IMEO bevat



wat ooreenstem met die struktuur van HMX en dus die fisiese binding tussen hulle sal verhoog.

-Waterstofbinding-effek

Trialkoksisilaan bindmiddels,  $\text{RSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , reageer met vog om die ooreenkomstige Silanol te vorm, wat waterstofbinding met OH of uretaangroepe van HTPB kan vorm (sien Figuur 10).



FIGUUR 10 : VOORGESTELDE REAKSIEMEGANISME VAN TRIALKOKSISILANE IN HMX/HTPB-SAMESTELLING

Al die bindmiddels het 'n verbetering in die meganiese eienskappe van die PBX-samestellings tot gevolg gehad - AMEO het egter besondere goeie resultate gelewer. Daar is ook bevind dat die bindmiddels 'n positiewe effek op die viskositeit van die mengsels gehad het en dat veral die grootte van die organiese groepe 'n invloed op die viskositeit het (sien Tabel 3).

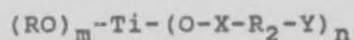
TABEL 3 : VERWANTSKAP TUSSEN VISKOSITEIT EN MOLEKULÊRE MASSA VAN R1 EN R2

$R_1\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$		$R_2\text{-Si(OCH}_3)_3$	
MM van $R_1$	$\eta$	MM van $R_2$	$\eta$
27	2.12	27	1.15
58	3.37	75	1.83
111	1.04	144	0.40

### 2.2.7 Organometaliese titanate

Monte en Sugerman<sup>14,15</sup> het 'n groot verskeidenheid van die tipe verbindings ontwikkel. Hulle beveel veral die met fosfato- en/of pirofosfatogroepe of ander hetero-atoom chemiese funksionaliteit aan vir gebruik as bindmiddels vir nitramiene. Die verbindings blyk ook 'n positiewe invloed op die temperatuur eienskappe van samestellings te hê. Verder het dit 'n verlaging in viskositeit tot gevolg en tree dit as 'n katalis vir die poliuretaanreaksie op - waardeur die gebruik van 'n addisionele katalis onnodig gemaak word.

Kenrich Petrochemicals<sup>16</sup> bemark 'n verskeidenheid tipes van die titaniumverbindings, wat as volg voorgestel kan word :



	m	n
Monoalkoksi	1	3
Koordinaat	4	2
Chelaat	1	2
Quat	1	2 of 3
Neoalkoksi	1	3
Siklohetero	1	1

Die molekule verskaf ses funksies :

$(\text{RO})_m$  - dit vorm die skakel van die hidroliseerbare gedeelte van die molekule aan die oppervlak van die anorganiese of protondraende spesie.

Ti-(O) - verskaf transesterifikasie en transalkilerings katalise. Die Ti-sentrum kan ook as 'n elektrondonor of akseptor optree, wat byvoorbeeld die katalitiese herorganisering en herdistribusie van die molekulêre struktuur en molekulêre massa van die polimeerfase tot gevolg kan hê.

-X- beïnvloed aanwendingseienskappe soos bepaal deur die chemie van alkilate-, karboksiel-, sulfoniel-, fenoliese-, fosfato-, pirofosfato- en fosfietgroepe. Korrosiebeskerming, suurbestandheid en anti-oksidasie effekte is moontlik.

-R<sub>2</sub>- verskaf Van Der Waals bindings via lang koolstofkettings vir verbetering van termoplastiese impak, verbetering van interne benatting - vir verbeterde prossering - en 'n superplastiserende effek en polimeer verenigbaarheid.

-Y- verskaf termoverharding via funksionele groepe soos metakrilate en amiene. Die vulstof bind chemies aan die bindersisteem.

)<sub>n</sub> verskaf een, twee of drie aanhangende organiese groepe wat beheer oor die funksionaliteit van die eerste tot die derde graad meebring.

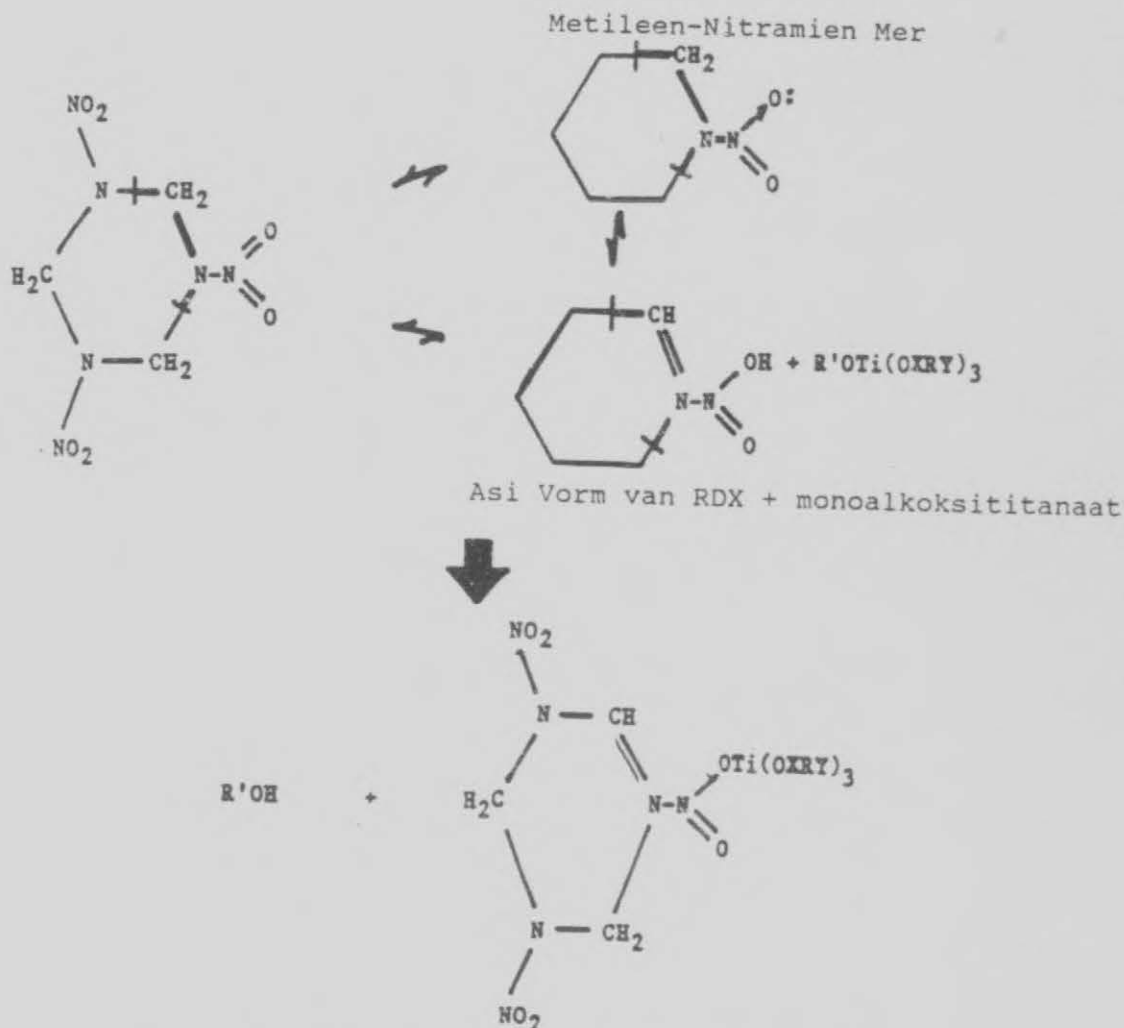


In Tabel 4 is voorbeelde van die tipe verbindings.

TABEL 4 : ORGANOMETALIESE TITANATE

CHEMIESE BESKRYWING	TIPE
Isopropieltri(dioktiel)pirofosfato titanaat (KR 38S)	Monoalkoksi
<p>CHEMIESE STRUKTUUR</p> $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{O}-\text{Ti}-\left[ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17} \\ \searrow \text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17} \end{array} \\   \\ \text{OH} \end{array} \right]_3$	
CHEMIESE BESKRYWING	TIPE
Neopentiel(dialiel)oksimetieltri(dodesiel)-benseensulfoniel titanaat (Lica09)	Neoalkoksi
<p>CHEMIESE STRUKTUUR</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ti}(\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2 \end{array}$	

In Figuur 11 word die voorgestelde reaksie van KR 38S met RDX getoon<sup>15</sup>.



FIGUUR 11 : REAKSIE VAN RDX MET KR 38S

Die alkohol wat in bogenoemde reaksie vrykom mag problematies vir die kruisbindingsreaksie wees en dit lyk asof dit sinvol sal wees om - in hierdie geval - die RDX vooraf met die bindmiddel te laat reageer waarna die alkohol afgedistilleer moet word.

Mondi en Sugerman het reeds baie geëksperimenteer met die tipe verbindings, maar weens konfidensialiteit is min informasie in die algemene literatuur beskikbaar.

## HOOFSTUK 3

## ADHESIE

Daar word in die literatuur oorwegend na vier teorieë in verband met adhesie tussen 'n vulstof en 'n binder verwys, naamlik meganiese interaksie (interlocking), die diffusie teorie, die elektron teorie, en die adsorpsie teorie.

Dit word egter algemeen aanvaar dat intermolekulêre interaksies die primêre faktor is wat die adhesievermoë by die intervlak beheer. Hierdie interaksies behels dispersie krag interaksie, suur/basis interaksie en dipool-dipool interaksie.

Die teorieë rondom die intermolekulêre interaksies, die eksperimente wat daarmee gepaard gaan en hoe navorsers in die plofstofbedryf dit toegepas het, sal vervolgens bespreek word. Alternatiewe teorieë en eksperimente wat meer op die direkte meting van meganiese eienskappe berus, sal ook bespreek word.

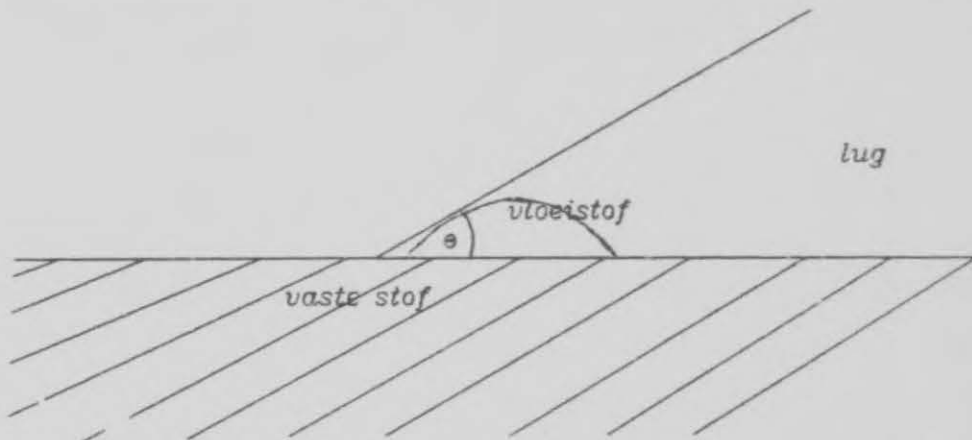
### 3.1 Kaelble se "SURFACE ENERGETICS ANALYSIS" TEORIE

Kaelble se navorsing het deel gevorm van 'n algemene ondersoek rakende die meganisme van binding en frakturering 17;18;19;20. Hy het veral die onderlinge verbande tussen intervlakchemie, reologie en meganiese aspekte van respons - ten einde op 'n meer gedetailleerde patroon die gedrag en betroubaarheid van versterkte samestellings te bepaal - ondersoek. Sy "Surface Energetic Analysis" (SEA) teorie maak dit uiteindelik moontlik om met eenvoudige diagramatiese voorstellings die mate van interaksie tussen komponente te bepaal. Ten einde egter die finale eenvoudige resultaat in perspektief te sien, is dit nodig om die breër agtergrond te skets. Dit word gedoen onder die hoofde : oppervlakspanningsverwantskappe en fraktuur-meganikaverwantskappe.

#### 3.1.1 Oppervlakspanningsverwantskappe

Benatting is die verplasing van een vloeistof vanaf die oppervlak van 'n vaste stof deur 'n ander. Hierby is dus drie fases betrokke waarvan minstens twee vloeibaar moet wees. Hierdie bespreking word beperk tot benatting waar 'n gas (lug) op die oppervlak van 'n vaste stof deur 'n vloeistof verplaas word. 'n Benattingsmiddel is 'n oppervlak-aktiewe stof wat hierdie effek bevorder.

Benatting geskied as die wederkerige aantrekking tussen atome van die vaste stof en molekules van die vloeistof (adhesiekrag) sterker is as die tussen die vloeistof-molekules self (kohesiekrag). In die geval van volledige benatting is die kontakhoek wat die vloeistof met die vaste stof maak nul, dit wil sê die vloeistof bly nie in 'n druppelvorm op die oppervlak van die vaste stof nie (sien Figuur 12).



FIGUUR 12 : DEURSNIT VAN 'N VLOEISTOFDRUPPEL WAT RUS OP 'N VASTE OPPERVLAK TEEN 'N KONTAKHOEK VAN THETA( $\theta$ )

Binne 'n vloeistof sal 'n bepaalde molekule wat geheel-en-al deur ander molekules omring is, ewe sterk in alle rigtings aangetrek word. 'n Molekule op die oppervlak sal egter na binne aangetrek word, want die getal molekules per eenheidsvolume in die vloeistof is veel groter as in die dampfase. 'n Direkte gevolg van hierdie binnewaartse aantrekking is dat die oppervlak van die vloeistof die neiging het om tot die kleinste moontlik oppervlakarea in te krimp. Arbeid is nodig om molekules van binne in die vloeistof na die oppervlak te bring en die oppervlak te vergroot.

Oppervlak-vrye-energie ( $\text{J/m}^2$ ) van 'n vloeistof - en ook vaste stof - word dus gedefinieer as die arbeid nodig om die oppervlakte met  $1\text{m}^2$  te vergroot. Aangesien dit 'n natuurlike neiging vir 'n oppervlak is om in te krimp, gedra dit ditself asof dit 'n toestand van spanning is. 'n Numeriese waarde kan aan dié spanning, wat dieselfde is by elke punt en in alle rigtings op 'n oppervlak van die vloeistof of vaste stof, toegeken word.

Die oppervlakspanning,  $\gamma$ , wat numeriese identies met die oppervlak-vrye-energie is, is dus die krag (N) wat reghoekig optree ten opsigte van enige lyn van  $1\text{m}$  lengte op die oppervlak (eenheid:  $\text{N/m}$ ).



Soortgelyk is die intervlak-vrye-energie die arbeid nodig om die skeidingsoppervlak tussen nie-mengbare of gedeeltelik mengbare vloeistowwe met  $1\text{m}^2$  te vergroot. Gewoonlik is die intervlak spanning(tussenvlakspanning) tussen twee vloeistowwe, wat numeries gelyk is aan die intervlak-vrye-energie, kleiner as die grootste oppervlakspanning.

In adhesie-benatting maak 'n vloeistof, wat nie oorspronklik in kontak met 'n vaste substraat is nie, wel kontak en kleef daaraan. Die oogmerk van adhesie is om molekulêre kontinuïteit tussen die bindmiddel (vloeistof) en die gebonde materiaal (vaste stof) te vestig deur die verplasing van die dampfase deur middel van die benatting van die gebonde materiaal deur die bindmiddel.

Die termodinamiese werk van adhesie of adhesie-arbeid ( $W_a$ ) is die krag per eenheidsoppervlakte nodig om die twee oppervlakke weer te skei en word deur die Young-Dupre verwantskap vir ideale gladde vaste oppervlakke soos volg uitgedruk:

$$W_a = (\gamma_s - \gamma_{sv}) + \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (1)$$

$$= \gamma_s + \gamma_{lv} - \gamma_{ls} \quad (2)$$

$W_a$  - omkeerbare werk van adhesie

$\gamma_s$  - vastestof-oppervlakspanning

$\gamma_{sv}$  - vastestof/damp-tussenvlakspanning

$\gamma_{lv}$  - vloeistof/damp-tussenvlakspanning

$\gamma_{ls}$  - vloeistof/vastestof-tussenvlakspanning

$\theta$  - vloeistof/vastestof-kontakhoek by ewewig

Die normale werk van adhesie  $W_{a1}$  word gedefinieer deur die volgende:

$$W_{a1} = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta) \quad (3)$$

$$= \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{ls} \quad (3a)$$

Die vergelyking ignoreer die vermindering in vaste stofoppervlakspanning ( $\gamma_s - \gamma_{sv}$ ) as gevolg van damp-absorpsie. Die vergelyking beskryf dus die vloeistofinteraksie met die adsorpsielaag



van die vastestof-opervlak. Die vergelyking is onder andere deur Zisman gebruik in sy analise van kontakhoekdata van organiese vloeistowwe op polimeriese stowwe. Hieruit het die sogenaamde kritiese oppervlakspanning ( $\gamma_c$ ) voortgespruit.

Uit die grafiese voorstelling van  $\cos \theta$  vs  $\gamma_{LV}$  kan die kritieke benattingskondisie  $\cos \theta = 1$  ( $\theta = 0$ ), wanneer  $\gamma_{LV} \leq \gamma_c$  is, bepaal word. Zisman postuleer dat goeie binding verkry word indien  $\gamma_{LV}$  vir die kleefmiddel kleiner of gelyk aan  $\gamma_c$  van die vaste stof is, wat impliseer dat die kontakhoek  $\theta = 0$  vir die vloeistof/vaste stofintervlak is.

### 3.1.2 Molekulêre interpretasie van intervlakspanning

Kaelble en Yee het die volgende empiriese vergelyking vir intervlakspanning voorgestel :

$$\begin{aligned}\gamma_{12} &= [(\gamma_1^d)^{\frac{1}{2}} - (\gamma_2^d)^{\frac{1}{2}}]^2 + [(\gamma_1^p)^{\frac{1}{2}} - (\gamma_2^p)^{\frac{1}{2}}]^2 + \Delta_{12} \\ &= (\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\beta_1 - \beta_2)^2 + \Delta_{12}\end{aligned}\quad (4)$$

$\gamma_{12}$  - intervlakspanning by die intervlak tussen

die twee fases

$\gamma_1^d; \gamma_2^d$  - dispersiegedeelte van die oppervlakspanning van komponente 1 en 2 respektiewelik

$\gamma_1^p; \gamma_2^p$  - polêre gedeelte van die oppervlakspanning

en

$\Delta_{12}$  - 'n interaksie gedefinieer deur ioniese en kovalente binding dit wil sê nie deur van der Waalskragte nie.

Oppervlakspanning ( $\gamma$ ) kan verdeel word in twee terme, naamlik 'n dispersie term ( $\gamma^d$ ) en polêre term ( $\gamma^p$ ).

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \quad (5)$$

Die waardes van die twee komponente vir 'n vaste stof kan verkry word deur middel van kontakhoekbepalings. Daar word van twee vloeistowwe met bekende  $\gamma^d$  en  $\gamma^p$  waardes gebruik gemaak en die waardes vir 'n

vaste stof kan verkry word deur die gelyktydige oplossing van onderstaande twee vergelykings.

$$(b_1+c_1-a_1) \gamma^p \gamma^d + c_1 (b_1-a_1) \gamma^d + b_1 (c_1-a_1) \gamma^p - a_1 b_1 c_1 = 0 \quad (6)$$

$$(b_2+c_2-a_2) \gamma^p \gamma^d + c_2 (b_2-a_2) \gamma^d + b_2 (c_2-a_2) \gamma^p - a_2 b_2 c_2 = 0 \quad (7)$$

$$a = \frac{\gamma_L}{4} (1 + \cos \theta) \quad b = \gamma_L^p \quad c = \gamma_L^d \quad (8)$$

$\theta$  is die kontakhoek vir die spesifieke vloeistof en die vaste stof.

By 'n vloeistof oppervlak kan die oppervlakspanning,  $\gamma_L$ , direk gemeet word. By 'n vaste stof oppervlak word die waarde van  $\gamma$  deur middel van vergelyking 5 bereken.

$\gamma_{12}$  word vervolgens met behulp van vergelyking 4 bereken.

Die werk van adhesie word voorts met behulp van vergelyking 2 of 3 of 3a bereken.

Vir die geval van nie-benattingsvloeistowwe  $\theta \geq 0$ , word die aanname gemaak dat die vaste stof se oppervlakenergie-afname as gevolg van dampabsorpsie ignoreerbaar is, wat vergelyking 2 en 3a dieselfde maak. Deur vergelykings 3a, 4 en 5 te kombineer word die volgende vergelyking verkry:

$$\begin{aligned} W_a &= W_a^1 = 2[ (\gamma_L^d \gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_L^p \gamma_s^p)^{\frac{1}{2}} ] + \Delta_{LS} \\ &= W_a^d + W_a^p + \Delta_{LS} \end{aligned} \quad (9)$$

dit kan ook beskryf word as :

$$= 2(\alpha_L \alpha_s + \beta_L \beta_s) + \Delta_{LS} \quad (10)$$

$$\text{dit wil sê } (\alpha_L)^2 = \gamma_L^d \quad ; \quad (\alpha_s)^2 = \gamma_s^d$$

$$\text{en } (\beta_L)^2 = \gamma_L^p \quad ; \quad (\beta_s)^2 = \gamma_s^p$$

Indien geen ioniese of kovalente kragte ter sprake is nie, is

$$W_a = 2(\alpha_L \alpha_s + \beta_L \beta_s) \quad (11)$$

Hieruit volg 'n heelwat beter metode om die komponente  $\alpha_S (= (\gamma_S^d)^{1/2})$  en  $\beta_S (= (\gamma_S^p)^{1/2})$  te verkry.

Die kontakhoeke vir 'n reeks vloeistowwe met bekende  $\alpha_L$  en  $\beta_L$  waardes word vir 'n spesifieke vaste stof se oppervlak bepaal. Die werk van adhesie word dan met behulp van vergelyking 3 bereken. 'n Grafiek van  $W_a/2\alpha_L$  teenoor  $\beta_L/\alpha_L$  word geskets. Uit die vorige vergelyking kan ons sien dat die afsnit  $\alpha_S$  en die helling  $\beta_S$  moet wees.

### 3.2 FALINGSMEGANIKA ("FRACTURE MECHANICS")

Meganika, in sy breë definisie, is 'n studie van 'n liggaam of sisteem se reaksie op toegediende kragte. Fraktuurmeganika of falingsmeganika is 'n studie van binding/hegting op mikro- en makroskopiese vlak. Dit maak gebruik van spanningsanalises en energiebalanse om 'n sisteem se reaksie ten opsigte van 'n krag - in terme van 'n definitiewe wiskundige model - uit te druk.

Die Griffith-teorie van kohesiefaling in bros materiale het die eerste formele teorie verskaf wat gefokus het op die rol van mikroskopiese krake of defekte in die meganika van falings.

Griffith het die volgende aannames gemaak:

- Die kraak is 'n eklips met verdwynende asse.
- Hooke se wet is geldig.
- Die vlak van die kraak is loodreg ten opsigte van die toegepaste krag.
- Die kraak sal spontaan groei wanneer die tempo waarteen gestoorde elastiese energie van die materiaal afneem, gelyk of groter is as die tempo waarteen die oppervlak-energie toeneem.

Die 4de aanname het die volgende verwantskap tot gevolg:

$$\sigma_c = \left[ \frac{2E\gamma}{\pi c} \right]^{1/2} \quad (12)$$

$\sigma_c$  = kritiese waarde van die toegepaste krag  $\sigma$  wat op die vlak normaal tot die vlak van kraak opereer

$E$  = Young Modulus van die materiaal

$\gamma$  = oppervlak- of tussenvlakspanning van die kraakoppervlak  
(Reversible Griffith fracture energy)

$c$  = kraakgrootte

Die vergelyking verskaf dus 'n wiskundige model wat materiaalsterkte ( $\sigma_c$ ), 'n reologiese eienskap ( $E$ ) en 'n oppervlak-eienskap asook 'n mikrogeometrie met mekaar in verband bring.

Vir materiaal met 'n effense rekbaarheid en dus plastiese vloei by die kraakpunt is bogenoemde vergelyking nie voldoende nie. Vir die werk nodig om twee vlakke te breek, moet daar dus benewens die oppervlakenergie ook voorsiening vir plastiese deformatsie gemaak word. Orowan<sup>17</sup> het die volgende modifikasie vir die Griffith falingskriteria voorgestel:

$$\sigma \leq \sigma_c = \left[ \frac{2E(\gamma + w_p)}{\pi c} \right]^{\frac{1}{2}} \approx \left[ \frac{2Ew_p}{\pi c} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$w_p$  = werk as gevolg van plastiekdeformasie per eenheidsarea vir oppervlaksvorming (dissipated plastic or viscoelastic work of fracture)

### 3.3 'N VERBAND TUSSEN FRAKTUURMEGANIKA (FM) EN DIE SEA KRITERIA

Die operasionele voordele van die FM-beginsels is duidelik en vir ingenieursontwerp doeleindes is die parameters goed gedefinieer. Die probleem met die benadering is egter dat die fisiese chemie aspekte van faling grootliks ongedefinieer gebly het.

Kaelble het dus gepoog om die SEA-verwantskappe in die FM-model te inkorporeer. Dit word aan die hand van twee s'etse (Figure 13 en 14) illustreer<sup>18</sup>.

In 'n 3-fase sisteem waar interdiffusie (mede-oplosbaarheid) intervlakinteraksie tot die adsorpsiemeganisme beperk word, word die verspreidingskoeffisiënte  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  as die mees algemene kriteria beskou om die spontane ontbindingsmeganisme te beskryf.

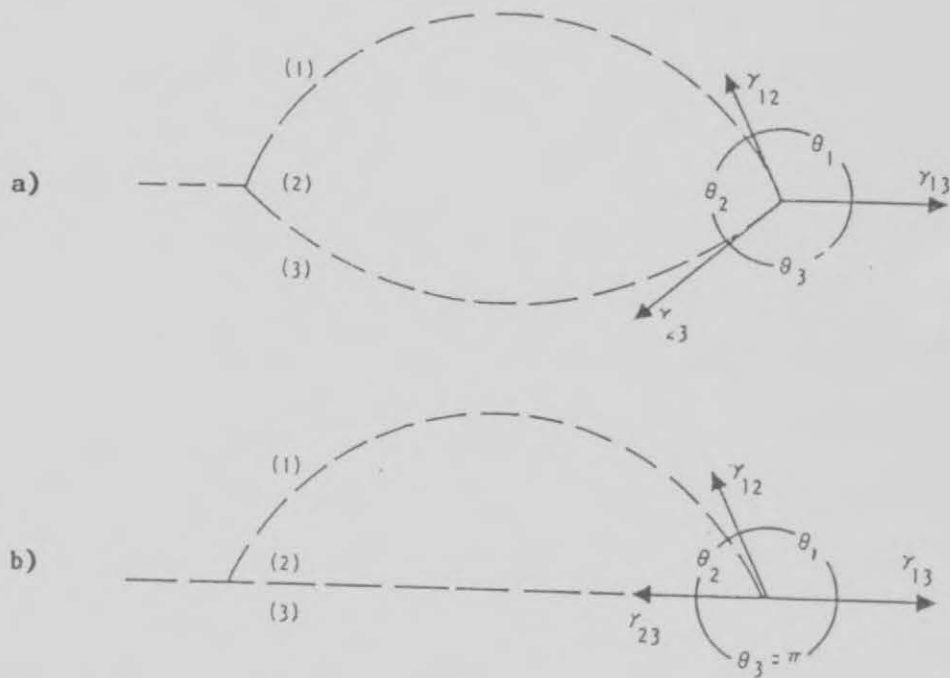
$$S_1 = \gamma_{12} - \gamma_{23} - \gamma_{13} \quad (13)$$

$$S_2 = \gamma_{13} - \gamma_{23} - \gamma_{12} \quad (14)$$



$$S_3 = \gamma_{23} - \gamma_{13} - \gamma_{12} \quad (15)$$

waarby byvoorbeeld  $\gamma_{12}$  die intervlakspanning by die 1,2 intervlak is. Die verband tussen die intervlakspannings soos beskryf deur bogenoemde vergelykings en die kontakhoeke  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  en  $\theta_3$  wat tussen fases gevorm word, word skematies in Figuur 13 illustreer.

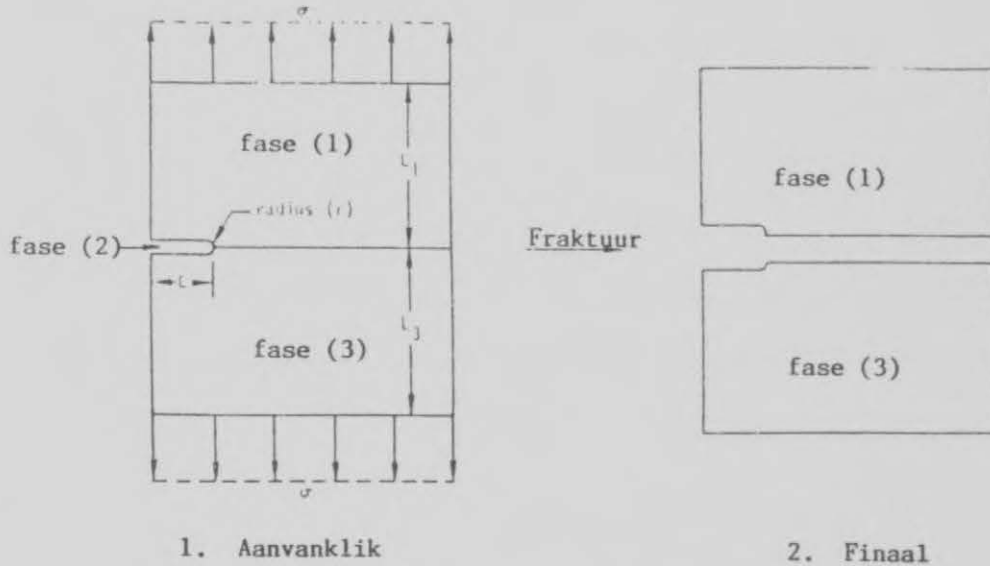


FIGUUR 13 : VERBAND TUSSEN KONTAKHOEKE EN INTERVLAKSPANNING

Figuur 13a illustreer die ewewig in die afwesigheid van gravitasie en vastestofbeperkinge. Figuur 13b illustreer die geval waar  $\theta_3 = \pi$  as gevolg van vastestofbeperkinge op fase 3. Wanneer  $S_i \geq 0$  vir enige van die mobiele fases  $i = 1, 2$  en  $3$  sal  $\theta = 0$  en daardie fase sal spontaan sy oppervlak-area uitbrei om die twee oorblywende fases te skei.

In figuur 14 toon die linkerkantse skets twee vaste stof fases 1 en 3 gekoppel deur 'n vaste stof intervlak. Die intervlak word aangedui deur die lyn wat regs van die randkraak (lengte  $c$  en radius  $r$ ) is. Fase 2 het "toegang" tot die kraakoppervlak en onder 'n sekere mate van kritieke spanning  $\sigma = \sigma_c$  sal kraakvorming plaasvind.





FIGUUR 14 : INTERVLAKFALING ONDER SPANNING

Deur Griffith se oppervlak-energie  $\gamma_c$  in terme van herstelbare vrye energie-verandering as gevolg van kraakuitbreiding uit te druk kan die illustrasies van figure 13 en 14 deur die volgende vergelyking met mekaar in verband gebring word.

$$2\gamma_c = \left[ \frac{F_2}{\Gamma_2} \right]_{V,T} = -S_2 \quad (16)$$

- $F_2$  - oppervlak vrye energie van fase 2
- $\Gamma_2$  - totale oppervlak-area van fase 2
- $\gamma_c$  - gedefinieer deur vergelyking 12
- $S_2$  - gedefinieer deur vergelyking 14

Soos die kraak uitbrei om dus 'n eenheidsarea van die intervlak te ontbind, word twee eenheidsareas van die nuwe oppervlakke geskep.

Die definisie van fase 2 se oppervlak-area,  $\Gamma_2$ , maak outomaties voorsiening vir die verwantskap

$$2\gamma_c = -S_2$$

Substitusie van vergelyking 4 in 14 lewer vir die geval waar  $\Delta = 0$ :

$$S_2 = 2[\alpha_1\alpha_3 + \beta_1\beta_3 + \alpha_2\alpha_3 + \beta_2\beta_3 - \alpha_1\alpha_2 - \beta_1\beta_2 - \gamma_{2V}] \quad (17)$$

Vergelyking 17 gesubstitueer in vergelyking 16 gee

$$\gamma_c = [\alpha_1\alpha_2 + \beta_1\beta_2 + \gamma_{2V} - \alpha_2\alpha_3 - \beta_1\beta_3 - \alpha_1\alpha_3 - \beta_2\beta_3] \quad (18)$$

Dit is die vergelyking wat al die spesifieke verwantskappe bevat vir die bepaling van adhesiewerk, byvoorbeeld as fase 2 die dampfase is, is

$$\gamma_{2V} = \alpha_2 = \beta_2 = 0$$

$$\text{en } \gamma_C = \alpha_1\alpha_3 + \beta_1\beta_3 = \frac{W_{13}}{2}$$

wat aantoon dat  $\gamma_C$  gelyk is aan die helfte van adhesiewerk tussen fases 1 en 2 in 'n oopsisteem.

'n Verdere belangrike eienskap van vergelyking 18 is die vermoë om die effek van die "indompelingsfase" op  $\gamma_C$  te kan beskryf in terme van  $\alpha_2, \beta_2$  en  $\gamma_{2V} = (\alpha_2)^2 + (\beta_2)^2$

Vergelyking 17 kan ook omskryf word as:

$$-\frac{S_2}{2} = \gamma_C = (\alpha_2)^2 + (\beta_2)^2 - (\alpha_1 + \alpha_3)\alpha_2 - (\beta_1 + \beta_3)\beta_2 + \alpha_1\alpha_3 + \beta_1\beta_3$$

wat 'n sirkulêre parabool in die  $\gamma_C, \alpha_2\beta_2$  kartesiese ruimte beskryf met die volgende koëffisiënte:

$$\gamma_C = -\frac{S_2}{2} = R^2 - R_O^2 \quad (19)$$

waar

$$R_O^2 = 1/4 [(\alpha_1 - \alpha_3)^2 + (\beta_1 - \beta_3)^2]$$

$$R^2 = [(\alpha_2 - H)^2 + (\beta_2 - K)^2]$$

$$H = 1/2 (\alpha_1 + \alpha_3)$$

$$K = 1/2 (\beta_1 + \beta_3)$$

Deur vergelyking 19 en onderstaande verwantskap vir die Young modulus in vergelyking 12 te substitueer, word 'n beskrywing van die fraktuele lengte verkry:

$$E = \frac{E_1 E_3}{\phi_1 E_3 + \phi_3 E_1}$$

waar  $\phi_1 = 1 - \phi_3$

$$= \frac{L_1}{L_1 + L_3}$$

Hieruit word 'n nuwe kriteria vir faling verkry, naamlik:

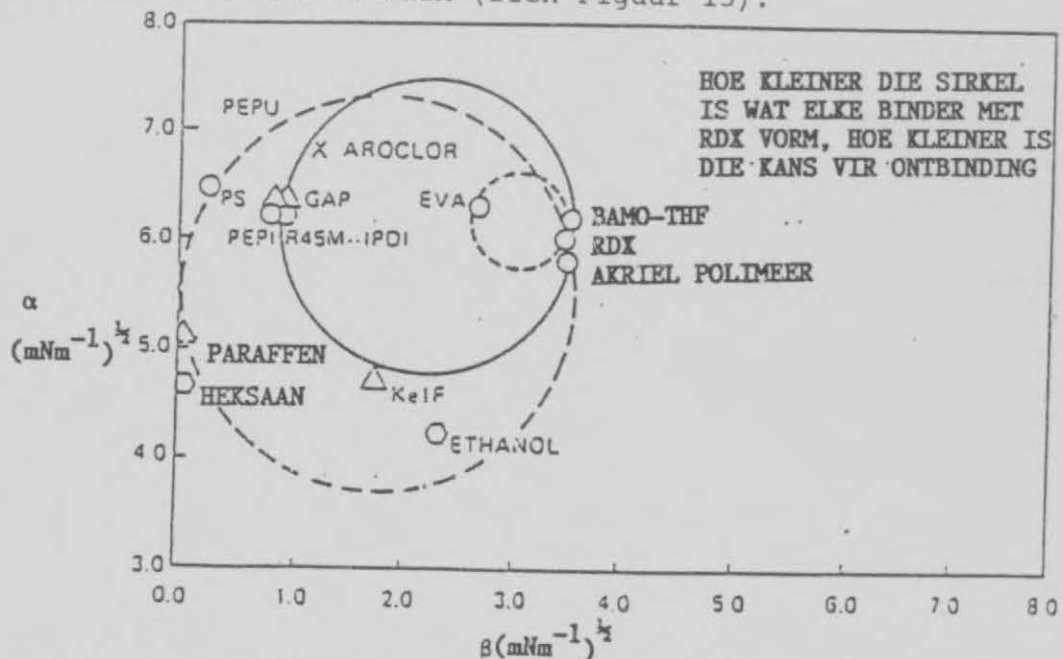
$$\sigma_c = \frac{-1E_3}{\phi_1 E_3 + \phi_3 E_1} \cdot \frac{2(R^2 - R_0^2)^{\frac{1}{2}}}{\pi c} \geq 0$$

Een van die eienskappe van die vergelyking is die voorspelling dat 'n indompelingsfase (fase 2) wat tot gevolg het dat  $R \leq R_0$  is, sal veroorsaak dat  $\sigma_c = 0$ . Dit het dus faling in die afwesigheid van eksterne spanning tot gevolg.

In die praktyk word die beginsels as volg toegepas:

Die oppervlaktespanningseienskappe van fase 1 en 3 word geplot op 'n grafiek van  $\alpha$  vs  $\beta$ . 'n Sirkel (radius  $R_0$ ) word op die grafiek getrek sodanig dat dit deur die koördinate van fase 1 en 3 gaan. Die sirkel stel dus die gebied voor waar  $S_2 \geq 0$  is. Indien die oppervlaktespanningseienskappe van fase 2 binne die gebied val (dit wil sê  $R < R_0$ ) word spontane "ontbinding" voorspel. Indien dit egter buite die gebied is (dit wil sê  $R > R_0$ ) is 'n sekere hoeveelheid energie nodig om fase 1 en 3 te skei.

Die beginsels is deur Yee<sup>23; 24; 25</sup> gebruik om voorspellings oor die bindingsvermoë van 'n verskeidenheid van polimeersisteme met die brisantstowwe RDX en HMX te maak (sien Figuur 15).



FIGUUR 15 : GRAFIEK VAN  $\alpha$  VS  $\beta$  SOOS DEUR YEE VERKRY<sup>23</sup>

Die vergelykings wat in Yee se ondersoek en dan ook in hierdie ondersoek van toepassing is word in TABELLE 5 en 6 aangetoon.

**TABEL 5 : OPPERVLAKSPANNINGVERWANTSKAPPE**

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^p + \gamma_{LV}^p = (\alpha_L)^2 + (\beta_L)^2 \quad (a)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p = (\alpha_S)^2 + (\beta_S)^2 \quad (b)$$

$$W_a = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \leq 2 \gamma_{LV} \quad (c)$$

$$W_a = 2[\alpha_L \alpha_S + \beta_L \beta_S] \quad (d)$$

$$\frac{W_a}{2\alpha_L} = \alpha_S + \beta_S (\beta_L/\alpha_L) \quad (e)$$

$$\frac{W_a}{2\alpha_S} = \alpha_L + \beta_L (\beta_S/\alpha_S) \quad (f)$$

**TABEL 6 : FRAKTUURMEGANIKAVEWANTSKAPPE**

$$\sigma_C = \left[ \frac{2E g}{\pi C} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[ \frac{2E}{\pi C} \right]^{\frac{1}{2}} (R^2 - R_O)^{\frac{1}{2}} \geq 0 \quad (a)$$

$$g = R^2 - R_O^2 \quad (b)$$

$$R_O^2 = 0.25 [ (\alpha_1 - \alpha_3)^2 + (\beta_1 - \beta_3)^2 ] \quad (c)$$

$$R^2 = (\alpha_2 - H)^2 + (\beta_2 - K)^2 \quad (d)$$

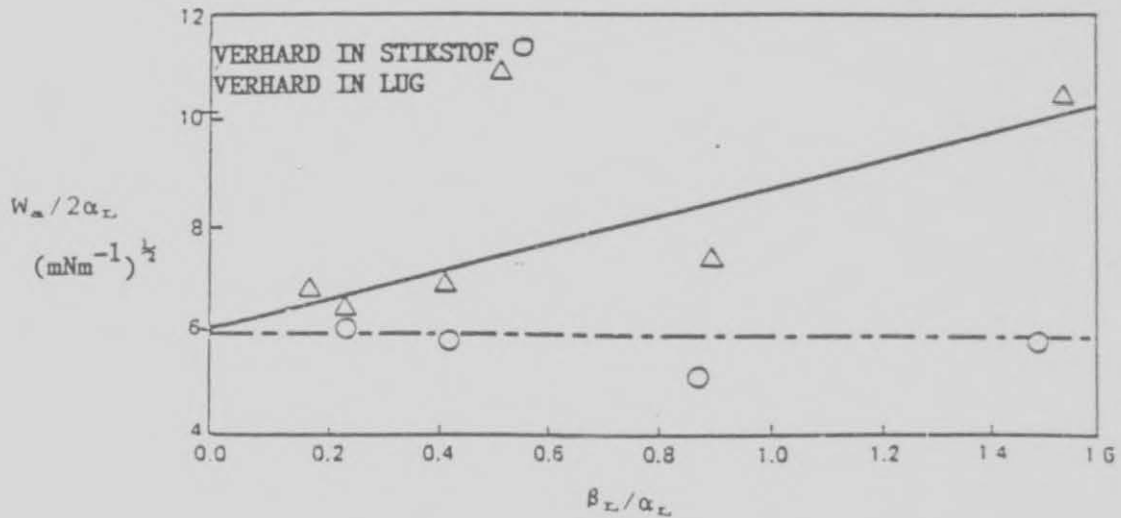
$$H = 0.5 (\alpha_1 + \alpha_3) \quad (e)$$

$$K = 0.5 (\beta_1 + \beta_3) \quad (f)$$

Yee het byvoorbeeld die kontakhoekwaardes vir HTPB/IPDI, wat onder stikstof verhard is, met verskillende vloeistowwe gekry:

Water	109°	Metieljodied	52°
Formamied	94°	Aeroclor 1242	46°

Die grafiek van  $W/2\alpha_L$  vs  $\beta_L/\alpha_L$  vir HTPB/IPDI soos bepaal met behulp van bogenoemde resultate word in figuur 16 getoon. Daar blyk 'n drastiese verskil tussen die produk wat onder stikstof en die wat in lug verhard is te wees.



FIGUUR 16 :  $W/2\alpha_L$  VS  $\beta_L/\alpha_L$  VAN HTPB, SOOS DEUR YEE VERKRY

Intervlakspanningwaardes is ook vir RDX bepaal en vergelyk as volg met HTPB/IPDI:

	$\gamma^d$ (mNm <sup>-1</sup> )	$\gamma^p$ (mNm <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (mNm <sup>-1</sup> )
RDX	36	12.2	48.2
HTPB/IPDI(N <sub>2</sub> )	38.4	0.8	39.2
HTPB/IPDI (Lug)	38.6	5.9	44.5



Die werk van adhesie is met vergelyking (e) Tabel 5 bereken. Die geometriese gemiddelde metode (vergelyking 21) is verder gebruik om die intervlakspanning tussen RDX en HTPB/IPDI te bereken.

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2 \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \quad (21)$$

Die resultate is as volg:

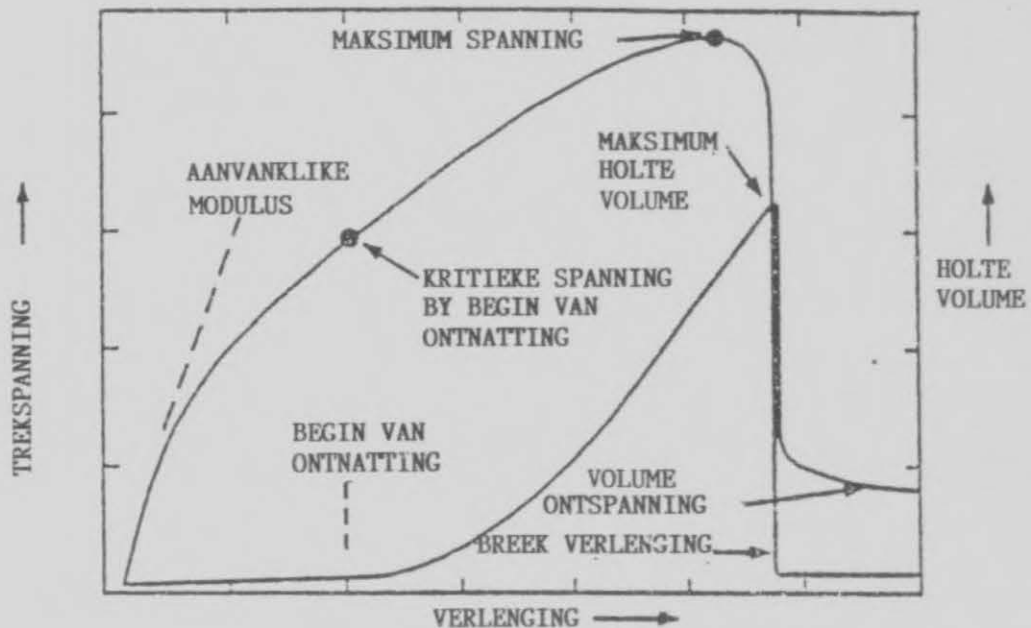
	HTPB/IPDI (N <sub>2</sub> )	HTPB/IPDI (lug)
Intervlakspanning (mNm <sup>-1</sup> )	6.66	1.18
Werk van adhesie (mJm <sup>-2</sup> )	80.8	91.5

Yee het verder gegaan om verbande te ondersoek tussen oppervlak - interaksies en meganiese eienskappe. Standaard PBX-formulerings met vaste kristalgrootteverspreidings en vastestofinhoud is vervaardig en die onderstaande toetse is op die produkte gedoen.

Treksterktetoetse:	Young modulus
	Treksterkte-dilatasie
	Breekbaarheid (fracture toughness)
DMTA (Differential mechanical thermal analysis)	

Die aanvang van ontnatting word deur Yee as 'n uiters belangrike faktor in die vergelyking van oppervlak- en meganiese eienskappe beskou. Yee maak die aanname dat die kohesie-energie in die binder groter is as die adhesie-energie tussen binder en vaste stof. Ooreenkomstig die sogenaamde "Locus of failure" teorie sal die swakste binding eerste breek wat dus in hierdie geval beteken dat die binding tussen binder en vaste stof eerste sal meegee by toepassing van spanning.

Die aanvang van ontnatting is gekies as punt waar die volume dilatasie 0.15 bereik. Die spanning by die punt behoort ooreen te stem met die energie nodig om die binder/vastestof intervlak te skei. Sien Figuur 17 vir die verskillende treksterkteverbande.



FIGUUR 17 : TREKSTERKTEVERBANDE

Yee het 'n waarde van 0.71 MPa vir die ontnattingspunt van 'n RDX/HTPB/IPDI-produk gekry (werk van adhesie  $80.8 \text{ mJm}^{-2}$ ) terwyl 'n waarde van 0.77 MPa (werk van adhesie  $82.2 \text{ mJm}^{-2}$ ) vir RDX/GAP verkry is, wat darem aantoon dat die afwyking in dieselfde rigting is <sup>25</sup>.

### 3.4 FOWKES SE SUUR/BASIS-INTERAKSIE TEORIE<sup>26; 27; 28</sup>

G L Lewis het 'n basis as elektron-donor en 'n suur as 'n elektron-akseptor beskou. Daaropvolgende ontwikkeling in moderne suur/basis teorieë beklemtoon dat twee faktore die sterkte van 'n suur en basis bepaal naamlik:

- vermoë om elektron te doneer of aksepteer
- polariseerbaarheid van die donor of akseptor

Aldus Fowkes beskik alle polimere, behalwe versadigde koolwaterstowwe, oor funksionele posisies, wat as 'n elektron donor of akseptor kan optree. Hierdie posisies dra by tot die intermolekulêre interaksie van die polimeer met onder andere 'n vulstof.

Aangesien die sterkte (of energie) van waterstofbindings 'n funksie van die suursterkte van die waterstof donor en die basissterkte van die waterstof akseptor is, word waterstofbindings deur Fowkes as 'n tipiese suur/basis-binding beskou. Die onafhanklikheid van die sterkte van waterstofbindings van dipoolmomente word as verdere rede aangevoer waarom dit nie as 'n tipe dipoolinteraksie beskou kan word nie. Anders as dipoolinteraksies is spesifieke bindingsafstande en hoeke soos bepaal deur spesifieke orbitale tydens waterstofbinding ter sprake.

Laasgenoemde eienskap van waterstofbindings word deur Fowkes as rede aangevoer waarom dié tipe binding en ander suur/basis-bindings, onafhanklik van sterkte, as chemiese binding beskou moet word. Van der Waals interaksie beantwoord nie aan die kriteria nie en, alhoewel dit in baie gevalle sterker as waterstofbindings is, word dit dus as fisiese interaksie beskou.

Suur/basis-interaksies - waarvan waterstofbindings deel uitmaak - en London dispersie-interaksie word dus as die twee hoofkomponente van die intermolekulêre kragte in polimere beskou. Die werk van adhesie tussen 'n polimeer en byvoorbeeld 'n vulstof kan dus as volg voorgestel word:

$$W_{12} = W^d + W^{ab} \quad (22)$$

en oppervlakspanning as

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^{ab} \quad (23)$$

Fowkes en Mostafa<sup>28</sup> het verder voorgestel dat  $W^{ab}$  bepaal kan word deur middel van die aantal mol suur/basis-pare per eenheids-area ( $n_{ab}$ ) en die entalpie van die suur/basis-interaksie ( $\Delta H$ ):

$$W^{ab} = -kn \cdot \Delta H \quad (24)$$

waar  $k$ , 'n konstante is met 'n waarde na aan een en wat entalpie per eenheidsarea herlei na vrye energie van interaksie.

Drago et al<sup>29</sup> het egter 'n vergelyking daargestel wat die entalpie van suur/basis-interaksies met twee konstantes vir die basis ( $C_B$  en  $E_B$ ) en twee konstantes vir die suur ( $C_A$  en  $E_A$ ) korreleer.

$$-\Delta H = C_A C_B + E_A E_B \quad (25)$$

Die C-konstantes verteenwoordig die kovalente bydrae en die E-konstantes die elektrostatiese bydrae tot die energie van interaksie van 'n suur A met 'n basis B. Dit kan dus uit vergelyking 25 afgelei word dat 'n suur met 'n groot E waarde sterk sal reageer met 'n basis met 'n groot E waarde en sure met groot C waardes sterk sal reageer met basisse met groot C waardes.

Kalorimetrie, infrarooi en KMR spektroskopie<sup>29</sup> word algemeen gebruik om  $\Delta H$  te bepaal. Drago et al het byvoorbeeld met behulp van IR-ondersoeke gevind dat OH-rekfrekwensies van fenol in die teenwoordigheid van basisse na 'n laer frekwensie verskuif en dat die verskuiwing direk eweredig aan die entalpie van die suur/basis interaksie is:

$$\Delta H = [3.08 + 0.0103 \Delta \nu_{OH} (\text{cm}^{-1})] \text{ kcal/mol}$$

Dit is ook bevestig dat entalpie van suur/basis interaksie van sure met karbonielbasisse (in kJ/mol) as volg met karboniel piekverskuiwings korreleer:

$$\Delta H = 1.0 \Delta \nu (\text{kJ/mol/cm}^{-1})$$

'n Tegniek wat ook gebruik word, en wat deur Li Shengying et al<sup>32</sup> en Botija et al<sup>33</sup> in hul ondersoeke na intervlak interaksies by RDX en PBX gebruik is, is Inverse Gaschromatografie.

Li Shengying het van die onderstaande vergelykings gebruik gemaak vir sy entalpie berekeninge:

$$2(\ln V_g^0) / d(1/T) = (\Delta H - \Delta H_v) / R \quad (26)$$



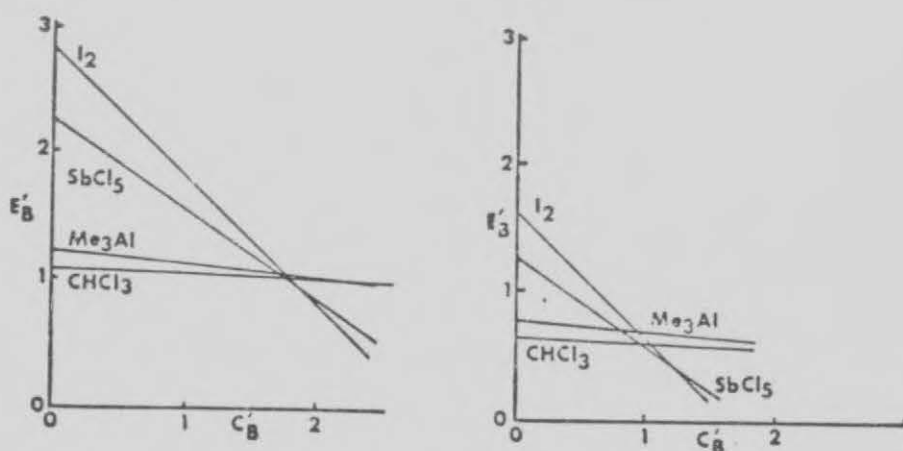
In die vergelyking is  $V_g^0$  die spesifieke retensie volume van 'n probe molekule in die stasionêre fase,  $\Delta H_v$ , die latente hitte van verdamping,  $\Delta H$  die interaksie entalpie tussen die probe molekules en die van die stasionêre fase. Indien die C en E waardes van die oplosmiddels wat as probe molekules gebruik word bekend is, kan die C en E waardes van die polimeer met behulp van die Drago tegniek bereken word.

'n Grafiek van 'n hergestruktureerde vergelyking 25 word gebruik om die onbekende C en E waardes te bepaal (Figuur 19):

$$E_B = -\Delta H^{ab} / E_A - C_B (C_A / E_A) \quad (27)$$

$-\Delta H^{ab}/E_A$  is die afsnit en  $C_A/E_A$  is die helling van 'n reguitlyngrafiek in die  $E_B$  vs  $C_B$  assestelsel.  $C_A$  en  $E_A$  is die bekende waardes van die probe oplosmiddel en  $\Delta H^{ab}$  is die entalpie van die interaksie van die probe oplosmiddel met die polimeer (of suur of basis wat ondersoek word).

Sodanige reguitlyngrafieke word vir verskillende oplosmiddels se interaksie met die polimeer (of suur of basis wat ondersoek word) in dieselfde assestelsel geplot en die interseksie van die lyne gee die C en E waarde van die substraat.



FIGUUR 18 : BEPALING VAN DRAGO KONSTANTES



Die Shengying het die potensiele interaksie van RDX met 'n ternêre nylon en twee fluoro-polimere op die wyse bepaal. Hulle het  $w^d$  met behulp van kontakhoekmeting en  $w^{ab}$  met behulp van inverse gaschromatografie, bepaal. Die resultate word in Tabelle 7, 8 en 9 getoon.

TABEL 7 : OPPERVLAKSPANNING VAN POLIMERE EN RDX

VASTESTOF-OPPERVLAK	$\gamma^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma$ (mJ/m <sup>2</sup> )
RDX	34.44	11.02	45.46
Nylon	29.46	24.00	53.46
Fluoro-polimeer	27.62	0.21	27.83

TABEL 8 : DRAGO KONSTANTES C EN E (kJ/mol)

VASTESTOF-OPPERVLAK	$C_A$	$E_A$	$C_B$	$E_B$
RDX			6.68	2.34
Fluoro-polimeer	2.1	0.84		

TABEL 9 : WERK VAN ADHESIE TUSSEN RDX EN VERSKILLENDE POLIMERE  
(mJ/m<sup>2</sup>)

SAMESTELLING	$w^d$	$w^{ab}$	$w$
RDX/Nylon	63.71	0	63.71
RDX/Fluoropolimeer	61.68	47.98	109.66

Die resultate het getoon dat RDX en nylon elektrondonors (Lewis basisse) is, terwyl die fluoro-polimeer sterk akseptor eienskappe openbaar. Daar bestaan dus geen suur/basis - interaksie tussen RDX en nylon nie en binding is totaal van dispersie interaksie afhanlik. Die keuse as binder vir RDX - slegs gebaseer op mate van interaksie - sal in hierdie geval weens die bydrag van die suur/basis-interaksie dus op die fluoro-polimeer val.

Indien egter van Kaelble se definisie vir werk van adhesie gebruik gemaak sou word dit wil sê

$$W_a = 2 (\sqrt{\gamma_L^p \gamma_s^p} + \sqrt{\gamma_L^d \gamma_s^d})$$

sou die keuse omgekeerd wees (sien Tabel 10). Li Shengying <sup>32</sup> het egter deur middel van FTIR-spektroskopie (relatiewe piekverskuiwings) en X-straal fotoelektron spektroskopie (% polimeer/eenheidsvolume op RDX-oppervlakte) bewys dat die fluoro-polimeer die meer geskikte binder is.

**TABEL 10 : WERK VAN ADHESIE (mJ/m<sup>2</sup>) TUSSEN RDX EN VERSKILLENDEN POLIMERE - KALBLE-METODE**

SAMESTELLING	$W_{12}$ (mJ/m <sup>2</sup> )
RDX/Nylon	96.23
RDX/Fluoropolimeer	64.72

Botija<sup>23</sup> se berekeninge is gebaseer op die fundamentele verwantskap tussen die spesifieke retensie volume en die vrye energie van desorpsie  $\Delta G$ , wat by 'n spesifieke temperatuur as volg geskryf kan word:

$$\Delta G = RT \ln V_N + K = aNW_a + K' , \quad (28)$$

waar R die gaskonstante, T die absolute temperatuur, a die oppervlak-area van die probe molekule, N Avogadro getal,  $W_a$  die werk van adhesie en, K en K' konstantes spesifiek aan elke chromatografiese kolom is.

As aanvaar word dat die dispersiewe en nie-dispersiewe interaksie bydraes additief is, kan  $\Delta G$  uitgedruk word as:

$$\Delta G = \Delta G^D + \Delta G^S, \quad (29)$$

waar  $\Delta G^D$  en  $\Delta G^S$  respektiewelik die dispersiewe en nie-dispersiewe komponente van die vrye energie van desorpsie verteenwoordig.  $\Delta H$  word verkry deur:

$$\Delta G^S = \Delta H - T \Delta S \quad (30)$$

Die berekening van die suur-basis eienskap van 'n substraat vereis dus die berekening van  $\Delta G^S$  by verskillende temperature.

Volgens Fowkes is

$$\Delta G^D = 2a (\gamma_S^D \gamma_L^D)^{0.5} + K' = RT \ln V_N^{\text{ref}} \quad (31)$$

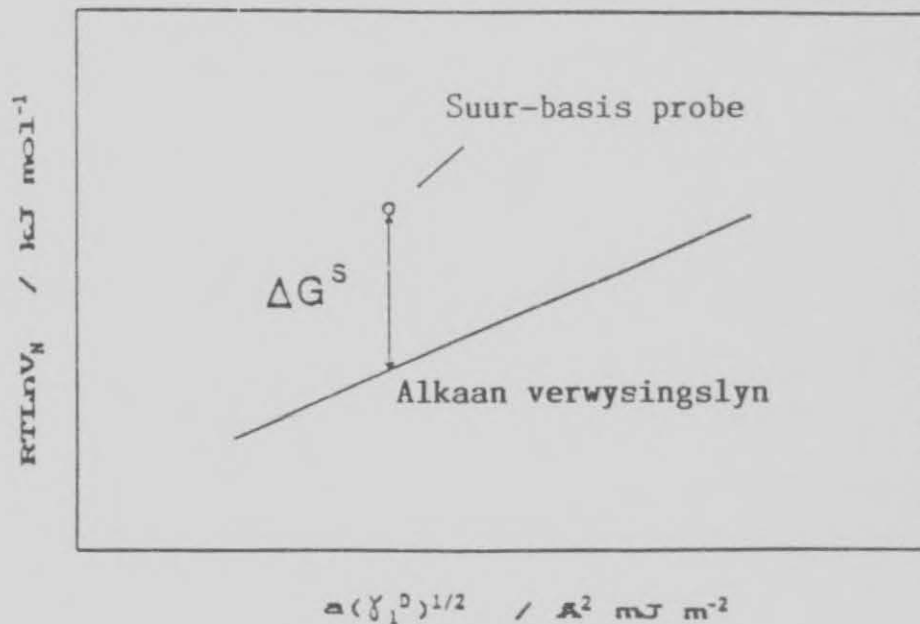
In die vergelyking is  $\gamma_S^D$  en  $\gamma_L^D$  die dispersiewe komponente van respektiewelik die vaste stof en die vloeistof probe en  $V$  is die spesifieke retensie volume van alkane, wat slegs 'n dispersiewe komponent het. Dus is:

$$\Delta G = RT \ln V_N = RT \ln V_N^{\text{ref}} + \Delta G^S \quad (32)$$

Die vergelyking kan omskryf word:

$$\Delta G^S = R \ln [V_N / V_N^{\text{ref}}] \quad (32)$$

$\Delta G^S$  se waardes by verskillende temperature kan verkry word deur  $RT \ln V_N$  as 'n funksie van  $a(\gamma_1^D)^{1/2}$  uit te druk vir elke probe en dit dan te vergelyk met die waardes wat vir alkane verkry is. Dit maak die bepaling van die kolom konstante ook oorbodig. 'n Voorbeeld van die berekening word in Figuur 19 weergegee.  $\Delta G^S$  word deur  $RT \ln V_N$  van  $RT \ln V_N^{\text{ref}}$  af te trek, bereken.



FIGUUR 19 : METODE OM  $\Delta G^S$  VIR ELKE PROBE TE BEPAAL

Aangesien  $\Delta G^S$  'n lineêre funksie van temperatuur is kan  $\Delta H$  en  $\Delta S$  (geassosieer met die nie-dispersiewe interaksie tussen die substraat en die probe) bereken word.

Deur verder  $\Delta H/E_p$  teenoor  $C_p/E_p$  vir die verskillende probes se interaksie met die substraat te plot, het Botija 'n C en E waarde vir RDX bepaal.

### 3.5 PENN/BOWLER-METODE VIR OPPERVLAKE-ENERGIE KARAKTERISERING

Penn en Bowler<sup>34</sup> het die volgende redes aangevoer hoekom die "Kaelble-metode" nie realisties is nie:

- Die gebruik van slegs adsorpsie of ewilibrum kontakhoekwaardes
- Die keuse van probe vloeistowwe is nie altyd omvattend nie en

- Die gebruik van 'n enkele syfer om die vaste stof se oppervlak- energie uit te druk.

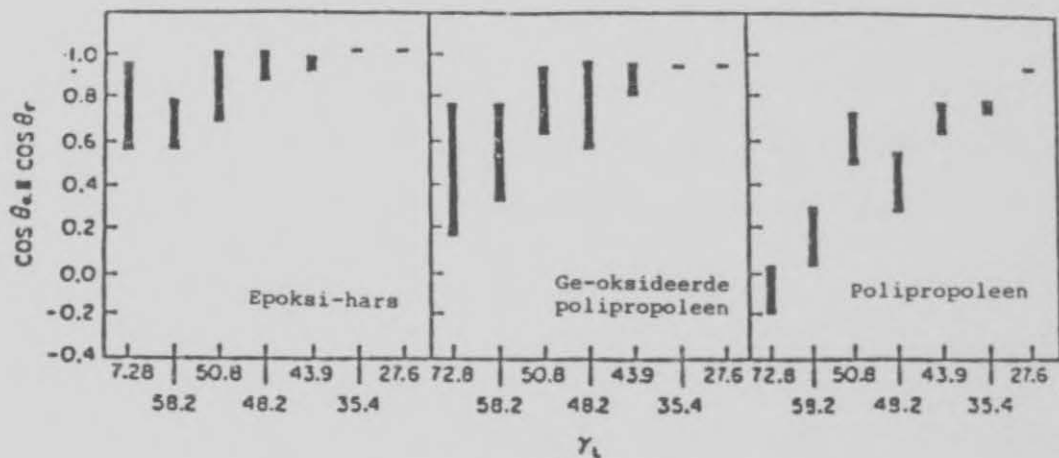
Hulle beskou alle vaste stof oppervlakke as chemies heterogeen en die gebruik van 'n enkele syfer vir oppervlak energie dus as onvoldoende.

Hul benadering is dus eerstens om so 'n groot verskeidenheid as moontlik vloeistowwe te gebruik. Dit kan dus die moontlikheid dat 'n "tipe" oppervlak-interaksie oorgeslaan word minimeer of uitskakel. Verder glo hulle dat beide adsorpsie en desorpsie kontakhoek waardes bepaal moet word aangesien, termodinamies die een so belangrik soos die ander is. Die belangrikste is om te sorg dat die stel van kontakhoekdata so saamgestel word dat eienskappe daarvan duidelik blyk.

Hulle gaan verder om die kontakhoekdata in balkgrafiek-formaat te plot. Die balkgrafieke van die verskillende stowwe van belang word visueel, soos byvoorbeeld met IR-spektra gedoen word, vergelyk. 'n Groter mate van ooreenstemming word met beter adhesie geassosieer.

Die Wilhelmy-tipe benattingskrag meetmetode word deur hulle gebruik om hul data te genereer<sup>35</sup>. Figuur 20 toon 'n balkgrafiek resultaat van sodanige ondersoek. In die geval was die doel om 'n epoksi-hars se potensiële bindingsvermoë aan polipropileen en geoksideerde polipropileen te bepaal. Laasgenoemde behoort aldus die resultate beter binding te gee, wat ook die geval was ( $324 \pm 110 \text{ kPa}$  vs  $159 \pm 27 \text{ kPa}$ ). Aldus die skrywers het die "Kaelble-metode" identiese bindingsterktes voorspel. Geen inligting oor die gebruik van die metode (voortaan, Penn-metode) in die ploffstofbedryf kon bekom word nie.





FIGUUR 20 : BALKGRAFIEKE SOOS VERKRY MET PENN/BOWLERMOTODE

### 3.6 NIELSEN-TEORIE RAKENDE DIE BEPALING VAN DIE BINDINGSEIENSKAPPE TUSSEN POLIMEER EN VULSTOF

Nielsen se teorie<sup>36</sup> maak dit moontlik om met behulp van die fisiese meting van die meganiese eienskappe van 'n samestelling te bepaal of daar binding tussen vulstof en binder is. Hy het deur van eenvoudige modelle vir gevulde polimere gebruik te maak, bepaal dat in die geval van perfekte adhesie

$$\epsilon (\text{ge vul}) / \epsilon (\text{ongevul}) = 1 - V_f^{1/3} \quad (34)$$

waar  $\epsilon$  = verlenging by breek  $(L - L_0)/L_0$  en

$V_f$  = volume fraksie van vulstof

Verder het hy bevind dat in die geval van geen adhesie

$$\sigma (\text{ge vul}) / \sigma (\text{ongevul}) = (1 - V_f^{2/3}) S \quad (35)$$

waar  $\sigma$  = trekspanning by breek  $(=E\epsilon)$ ,  $E$  = Youngsmodulus en  $S$  'n spanningskonsentrasiefaktor is, wat 'n maksimumwaarde van 1 kan hê as daar geen spanning (geen adhesie) is nie.

Markin et al<sup>37</sup> het van die metode gebruik gemaak in hul evaluering van siloksaan bindmiddels vir 'n APC/karboksi-getermineerde butadieen (CTPB) samestelling. Hulle gevolgtrekking was dat die metode effektief as 'n relatiewe en rigtinggewende toets gebruik kan word.

### 3.7 KRAUS SE SWELTOETSTEORIE VIR DIE BEPALING VAN VULSTOF/BINDER INTERAKSIE

Die kinetiese teorie van rubber elastisiteit en die Flory-Rehner teorie<sup>37</sup> rakende swelling in polimere word ekstensief deur polimeerwetenskaplikes gebruik om die mate van kruisbinding in polimeersisteme te bepaal. Kraus het op grond van eksperimentele resultate gepostuleer dat die mate van swelling in 'n gevulde sisteem - behalwe vir 'n skil van binder rondom elke partikel - dieselfde as die vir 'n nie-gevulde sisteem behoort te wees<sup>38</sup>. Swelling sal egter beperk word indien daar adhesie tussen die binder en die vulstof sou wees. Dit behoort egter op 'n afstand weg van die oppervlakte weer normaal te wees. Op grond hiervan het hy spesifieke vergelykings afgelei om die mate van adhesie of nie-adhesie te kwantifiseer.

#### Effek van geen adhesie

Indien die lineêre swelkoëffisient van 'n binder  $q_0$  is en die volume fraksie van die vulstof  $\phi$  is, sal die finale volume van die geswolle sisteem  $(1-\phi)q_0^3$  wees. Wanneer die binder swel sal 'n vakuool rondom elke partikel, wat deur die oplosmiddel gevul sal word, gevorm word. Die volume van die oplosmiddel wat geabsorbeer word is dus  $\phi(q_0^3 - 1)$ . Dit moet by die volume van die geswolle binder getel word. Die volume swelverhouding ( $Q$ ) is dus

$$Q = V_r^{-1} = (q_0^3 - \phi) / (1 - \phi) = (V_{r0}^{-1} - \phi) / (1 - \phi)$$

waar  $V_r$  die aanvangsvolume fraksie van die binder in die geswolle gel en  $V_{r0}$  die werklike waarde is, gelyk aan die inverse swelverhouding van die analoë onge vulde binder.

Die vergelyking toon dat in die geval van geen adhesie daar 'n groot toename in die swelling behoort te wees.

### Effek van adhesie

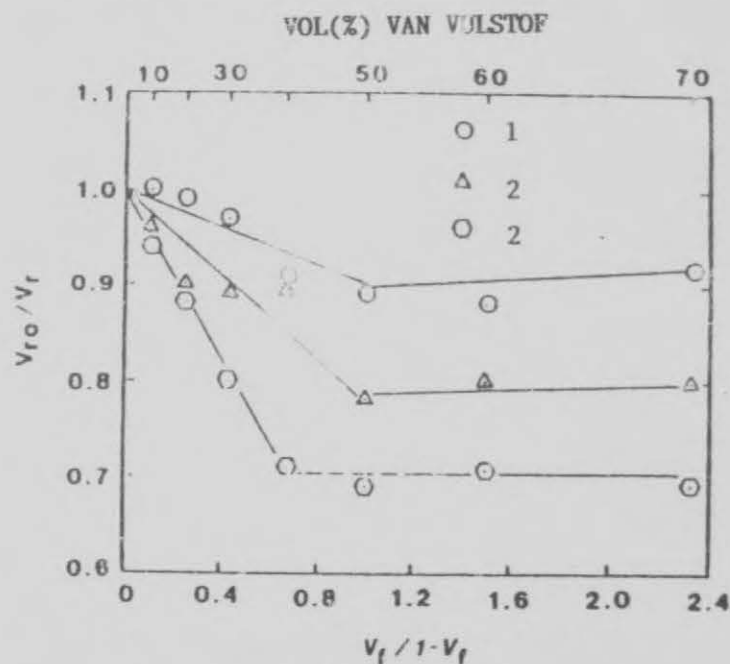
Die volgende vergelyking is deur Kraus afgelei om die beperking op swelling deur 'n gebonde vulstof te beskryf.

$$V_{ro}/V_r = 1 - (mV_f/1 - V_f)$$

$$\text{waar } m = 3c (1 - V_{ro}^{1/3}) + V_{ro} - 1$$

$V_{ro}$  is die swelverhouding van die onge vulde polimeer;  $V_r$  die swelverhouding van die gevulde polimeer;  $V_f$  die volume fraksie van die vulstof en  $c$  'n parameter wat die graad van adhesie beskryf. As  $c$  ongeveer een is, impliseer dit goeie adhesie. Indien  $c$  gelyk is aan nul, beperk die vulstof geensins die opname van oplosmiddel (swelling) nie.

Min<sup>38</sup> het verskillende inerte vulstowwe in 'n HTPB-bindersisteen met die metode evalueer en belowende resultate is behaal. In Figuur 21 word van die resultate getoon.



FIGUUR 21 : GRAFIEKE VAN SWEL VERWANTSKAPPE

Die waardes van  $V_{ro}/V_r$  neem, vir beide aktiewe (2 in grafiek) en nie-aktiewe (1 in grafiek) vulstowwe, af met toename in vulstofinhoud. Die verskil kom egter by die helling - of dus die waarde van  $m$  -, in.

### 3.8 MARKIN SE POISSONVERHOUDING TEORIE<sup>37</sup>

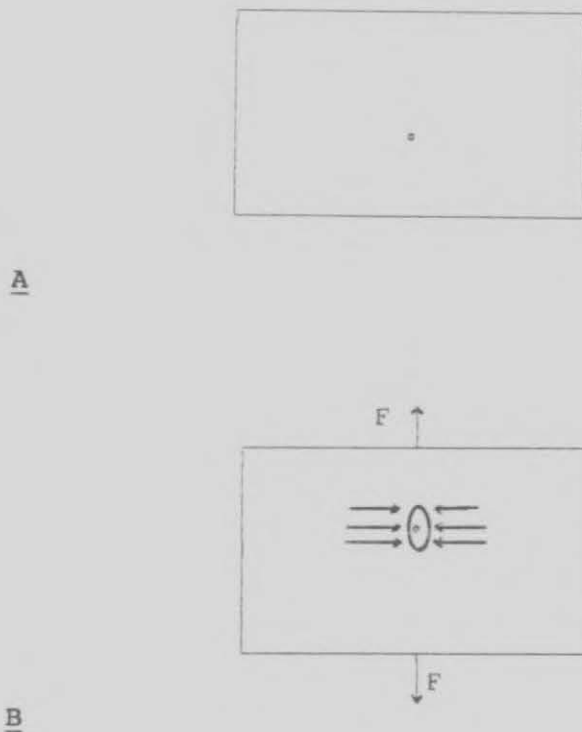
Poissonverhouding ( $\mu$ ) kan beskryf word as

$$\mu = - \frac{d \ln \tau_2}{d \ln \tau_1}$$

waar  $\tau_1 = L/L_0$  en  $\tau_2 = W/W_0$  van 'n monster onderworpe aan standaard treksterkte (Instronanalise) toetse.

Indien 'n samestelling - waar relatief swak binding tussen binder en vulstof bestaan - onderwerp sou word aan treksterkte toetse sal daar holtes rondom die partikels vorm en sal daar spanningskonsentrasies teenwoordig wees. Die gespanne samestelling sal na ekwilibrium streef. Dit is moontlik deur middel van spanningontlasting en deur die interne ontlading van kragte wat loodreg (in die rigting van die gevormde holte) op die eksterne kragte in die apparaat opereer (sien Figuur 22). Die laterale kragte het 'n afname in die breedte ( $W$ ) van die monster tot gevolg.

In 'n samestelling met swak adhesie sal die verandering in breedte dus hoofsaaklik aan die groot hoeveelheid holtes in die samestelling toeskryfbaar wees. Indien daar egter goeie adhesie bestaan, is die hoeveelheid holtes minder en die relatiewe verandering in breedte dus dienoooreenkomstig kleiner. Dit lei tot die gevolgtrekking dat 'n hoë Poissonverhouding-waarde swak adhesie impliseer, terwyl beter adhesie laer waardes tot gevolg het.



FIGUUR 22 : 'N SKEMATIESE VOORSTELLING VAN (A) 'N SAMESTELLING SONDER EKSTERNE SPANNING (B) 'N SAMESTELLING ONDER SPANNING

Markin<sup>37</sup> het die beginsel toegepas in sy ondersoek na die effektiwiteit van silaan bindmiddels in 'n APC/CTPB - samestelling. Sy resultate word in tabel 11 getoon. Alhoewel die gebied van die waardes relatief klein is, is dit, aldus Markin, groot genoeg om sinvolle afleidings te maak.

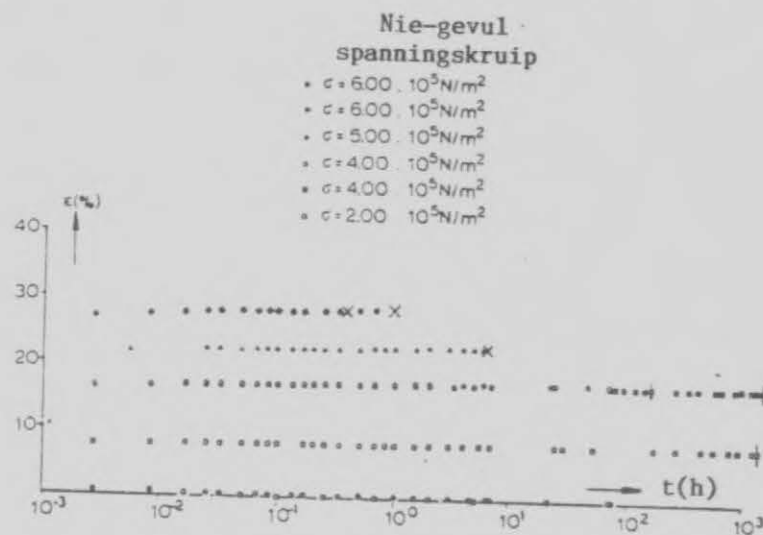
TABEL 11 : POISSONVERHOUDING WAARDES VIR SILAANBINDMIDDELS IN APC/CTPB-SAMESTELLINGS

SAMESTELLING	POISSONVERHOUDING
CTPB (sonder APC)	0.50
CTPB/APC (geen bindmiddel)	0.48
CTPB/APC/A-186	0.44
CTPB/APC/Z-6075	0.48
CTPB/APC/A-174	0.37

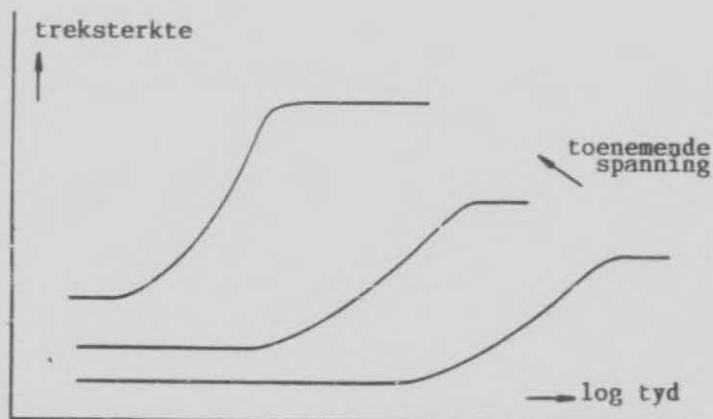


### 3.9 SCHWARZL SE TEORIE BETREFFENDE DIE VERBAND TUSSEN ONTNATTING EN KRUIP<sup>40</sup>

'n Alternatiewe manier om ontnatting van 'n gevulde polimeer te karakteriseer is om die kruipgedrag (treksterkte vs tyd) van sodanige samestelling te ondersoek. Onge vulde, goed gekruisbinde polimere toon nie beduidende kruip in hul temperatuurgebied van rubberagtige elastisiteit nie (Figuur 23). Indien dieselfde polimeer egter met aktiewe of nie-aktiewe vulstowwe gevul word en onderwerp word aan hoë spanning, toon dit definitiewe kruipgedrag. Die kruip is, soos verduidelik in Figuur 24, verwant aan ontnatting.



FIGUUR 23 : SPANNINGSKRUIP VAN NIE-GEVULDE BINDER



FIGUUR 24 : SPANNINGSKRUIP EN ONTNATTING, SKEMATIES

Figuur 24 illustreer die variasie in verlenging vir 'n hipotetiese gevulde materiaal as dit onderwerp word aan drie verskillende maar konstante trekspannings. Die samestelling toon ontnatting, maar nie skeuring in die ontnatte toestand nie. Vir 'n sekere tyd (relatief kort) toon die materiaal lae verlenging, onafhanklik van tyd. Dit is 'n maatstaf van die elastisiteitsmodulus van die nie-ontnatte materiaal. Na 'n sekere tyd begin ontnatting en dit dra addisioneel by tot die vervorming van die materiaal. Na voltooiing van ontnatting word 'n tweede, baie hoër verlengingsvlak bereik, wat weer onafhanklik is van tyd en verteenwoordig die karakteristieke modulus van die ontnatte materiaal.

Die toepassing van die metode vir werklike samestellings word egter gekompliseer deur die voorkoms van skeuring. Sinvolle afleidings kan slegs as die vaste stof inhoud relatief laag (10-20 % massa/massa) gehou word, gemaak word.

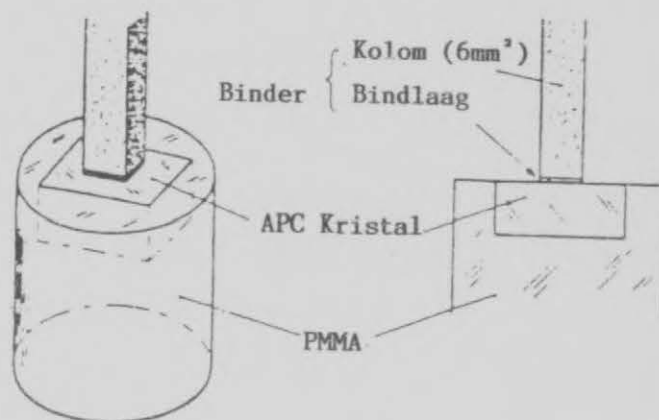
### 3.10 HORI SE MAKROKRISTAL/BINDER KOMBINASIE VIR DIE BEPALING VAN ADHESIE STERKTE<sup>41</sup>

Volgens Hori kan die adhesie meganisme tussen binder en vulstof die beste verklaar word aan die hand van die variasie in adhesie krag as 'n funksie van bindmiddelinhoud. Hy beskou egter nie die standaard Instron trektoetse as doelgeskik om die verskille uit te wys nie. Die rede daarvoor is omdat die nie-lineêre gedeeltes van die verkreeë kurwes -addisioneel tot die effek van ontnatting- ook die effekte van komplekse mikrostrukture soos byvoorbeeld krake en ander kristaldefekte, insluit.

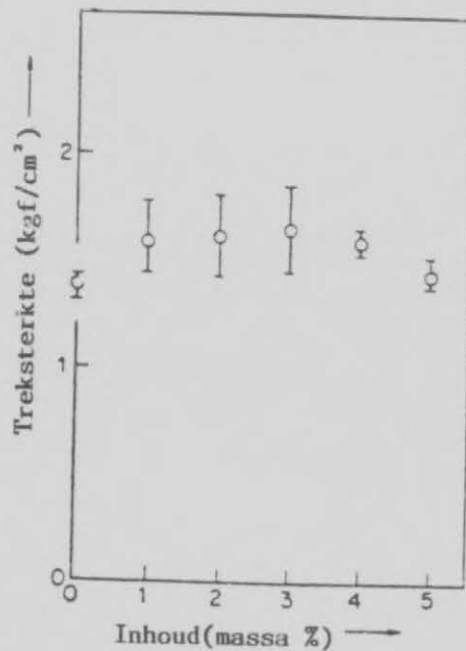
Sy toetsmetode, waarvan die toetsmonsterkonfigurasie in figuur 25 getoon word, kan moontlik hierdie sekondêre effekte elimineer. Die toetsopstelling bestaan uit:

- 'n enkel groot kristal (in sy ondersoek is APC gebruik), tipies 25 mm lank, 10 mm wyd en 5 mm dik, ingebed in 'n polimetakrilaat kolom.
- 'n semi-verharde binder (ingesluit die bindmiddel) in blokke van 6x6x60 mm
- 'n bindlaag van dieselfde bindersisteem op die kristal, wat die binderblok aan die kristal heg.

Die opstelling word in 'n oond geplaas vir die volledige verharding van die binder en konvensionele trektoetse word daarna uitgevoer. Die adhesie krag is verkry deur die adhesie area deur die maksimum spanningswaarde te deel. In Figuur 26 word tipiese resultate van Hori getoon.



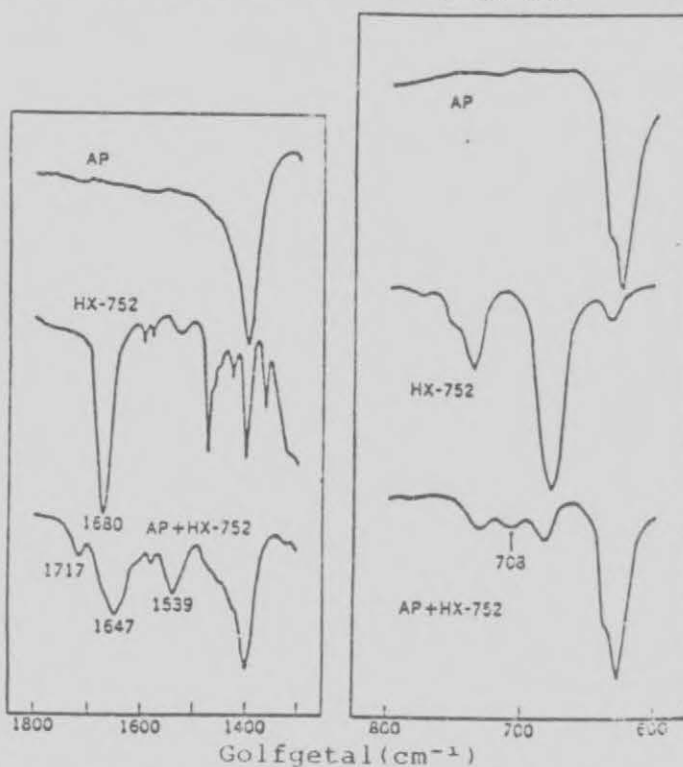
FIGUUR 25 : TOETSMONSTERKONFIGURASIE VAN HORI-TOETS



FIGUUR 26 : VERWANTSKAP TUSSEN TREKSTERKTE EN BINDMIDDELINHOUD

### 3.11 BEPALING VAN DIE TIPE INTERVLAKINTERAKSIE DEUR MIDDEL VAN FTIR-SPEKTROSKOPIE

Verskeie navorsers het die bindingsmeganisme tussen APC en verskillende bindmiddels deur middel van FTIR-spektroskopie probeer bepaal. Figuur 27 toon gedeeltes van die spektra van APC, HX-752 (Tabel 1) en die kombinasie van APC en HX-752



FIGUUR 27 : FTIR VAN APC, HX-752 EN 'N APC/HX-752-MENGSEL

Nuwe absorpsies kom voor by  $1717\text{ cm}^{-1}$ ,  $1539\text{ cm}^{-1}$  en  $708\text{ cm}^{-1}$ , terwyl die  $1680\text{ cm}^{-1}$ -piek ( $\text{C}=\text{O}$ -rekfrekwensie) van HX-752 verskuif het na  $1647\text{ cm}^{-1}$ . Laasgenoemde verskuiwing word toegeskryf aan 'n waterstofbinding tussen die twee komponente. Die  $1539\text{ cm}^{-1}$  band word aan die vorming van  $-\text{CO}-\text{NHR}-$  as gevolg van protonoordrag van APC met gepaardgaande opening van die imienring van die bindmiddel, toegeskryf. Die absorpsie by  $708\text{ cm}^{-1}$  word gekoppel aan die breking van die  $\text{C}-\text{C}$  enkelbinding tussen die benseenring en die karbonielgroep, terwyl die  $1717\text{ cm}^{-1}$  piek die gevolg is van protonoordrag vanaf APC, wat die  $\text{C}=\text{O}$  binding breek om 'n aldehyd te vorm.

Liu Yongliang et al<sup>43</sup> het FTIR-foto-akoestiese spektroskopie gebruik om die interaksie tussen RDX en verskillende polimere te ondersoek. Die tegniek maak dit moontlik om struktuur inligting op verskillende dieptes naby die oppervlak te bekom deur van verskillende interferometer spieëlspoede gebruik te maak.

Daar is onder andere eksperimenteer met 'n fluoropolimeer, PMMA en nylon. Aldus die teorie word die meeste inligting oor die naby oppervlak verkry, hoe hoër die spieëlspoed is. Daar is dan ook bevind dat die N-NO<sub>2</sub> asimmetriese rekvibrasie van RDX se frekwensie drasties afgeneem het met toenemende spieëlspoed. Die resultate soos verkry by die hoogste spoed (1.63 cm.s<sup>-1</sup>) word in Tabel 12 getoon.

TABEL 12 : N-NO<sub>2</sub> ABSORBSIE (cm<sup>-1</sup>)

MONSTER	RDX/F	RDX/PMMA	RDX/Nylon	RDX
N-NO <sub>2</sub> -abs	1591.05	1593.85	1595.79	1599.77
Verskil	8.72	5.93	3.99	-
Rel. verhouding	100	68	45.7	

Op grond van die mate van die verskuiwing van die piek word die volgende relatiewe volgorde van interaksie tussen RDX en die polimere voorspel : RDX/F > RDX/PMMA > RDX/Nylon.

Die verskuiwing van die piek word aan suur/basis-interaksie toegeskryf en die afleiding word gemaak dat RDX sterker interaksie met "suur" polimere (fluoropolimere) as met "basis" polimere sal hê.



## HOOFSTUK 4

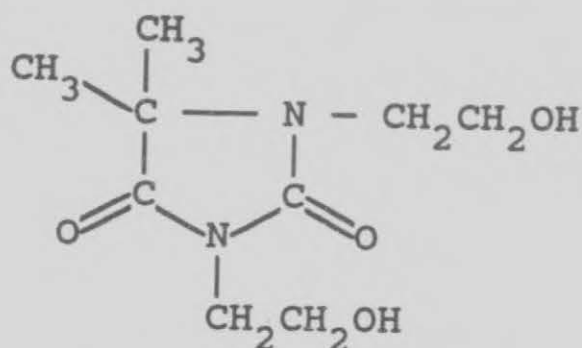
## EKSPERIMENTELE ONDERSOEKE

## 4.1 INLEIDING

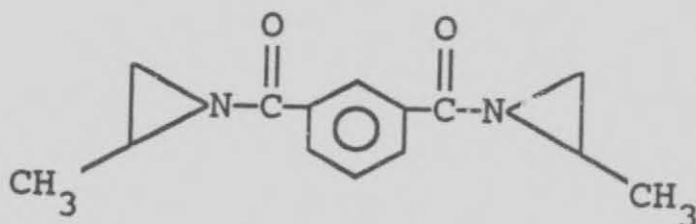
Dié gedeelte van die tesis spreek die eksperimentele aksies, wat met die ondersoek gepaard gegaan het, aan. Verskeie van die adhesie evalueringstegnieke wat in Hoofstuk 3 bespreek is, is ge-evalueer. Die keuse van bindmiddels vir die ondersoek is hoofsaaklik op grond van die riglyne uit die literatuur gemaak, dog ook sodanig met die hoop dat verskil in effektiwiteit duidelik deur die verskillende evalueringstegnieke uitgewys sal word.

Die bindmiddels wat ge-evalueer is, is die volgende:

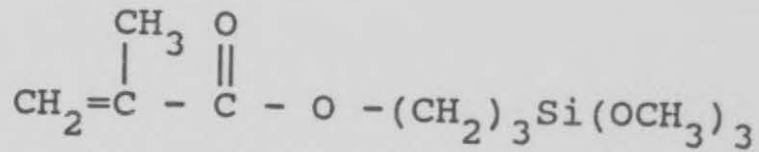
N,N-di-(hidroksi-etiel)-4,4-dimetiel)hidantoin (handelsnaam: Dantocol DHE, vervaardig deur Clyco Chemicals)



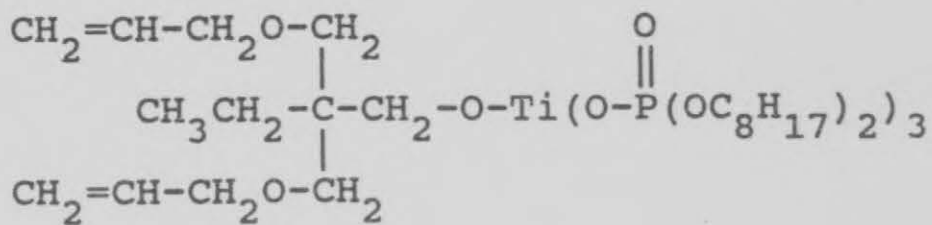
1,1'-(fenileendikarboniel)bis(2-metielaziridien) (handelsnaam : HX-752 vervaardig deur Somchem)



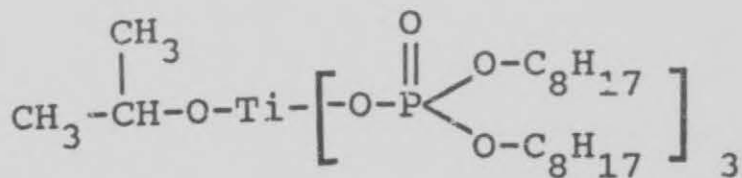
3-(trimetoksisiliel)propielmetakrilaat (TMSPM)



Neopentiel (dialliel)oksimetieltri(dioktiel)fosfatotitanaat (handelsnaam : Lica 12, vervaardig deur Kenrich Petrochemicals)



Isopropieltri(dioktiel)fosfatotitanaat (handelsnaam : KR 12, vervaardig deur Kenrich Petrochemicals)



## 4.2 OPPERVLAK ANALISES

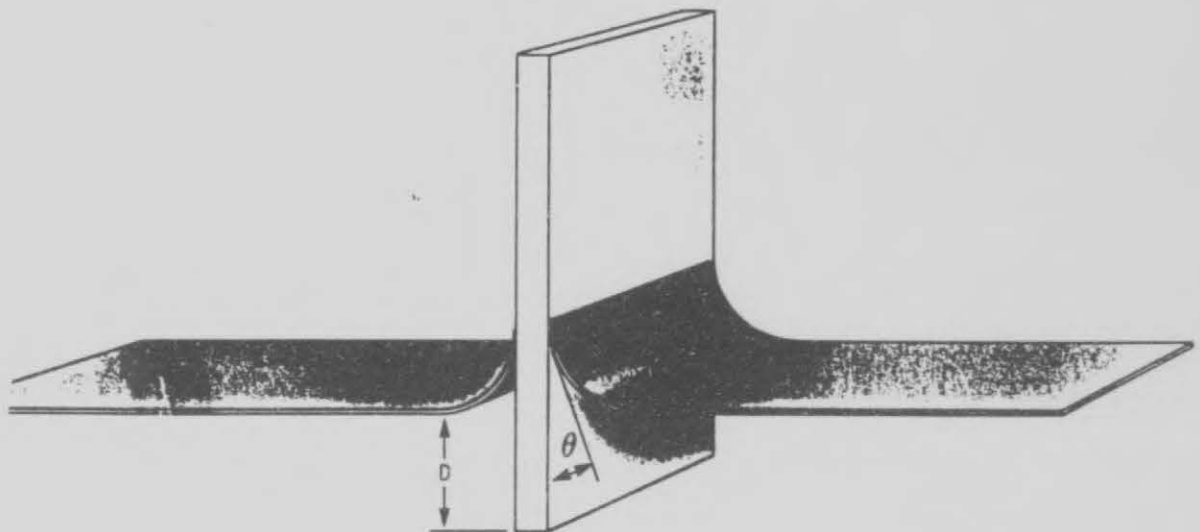
### 4.2.1 Apparaat en materiaal

Die oppervlak eienskappe van die verskillende bindmiddel bevattende HTPB-samestellings en RDX is deur middel van die Wilhelmy tegniek bepaal. 'n Dinamiese kontakhoek analise (DKH) apparaat is vir die

doel gebruik. Die apparaat het die voordeel bo "statiese" metodes deurdat dit die vermoë het om beide die "advancing" kontakhoek (adsorpsiehoek) en die "receding" kontakhoek (desorpsiehoek) te meet.

#### Werking van die DKH apparaat

Die kontakhoek,  $\theta$ , is die hoek wat gevorm word deur die tangente van die kontakpunt by die vaste stof/vloeistof intervlak (sien Figuur 28). Vir die dinamiese tegniek word die vaste stof wat analiseer moet word aan 'n elektrobalaans gekoppel en deur 'n beweegbare vloeistofprobe skandeer. Die oppervlakspanning van die vloeistof is bekend.



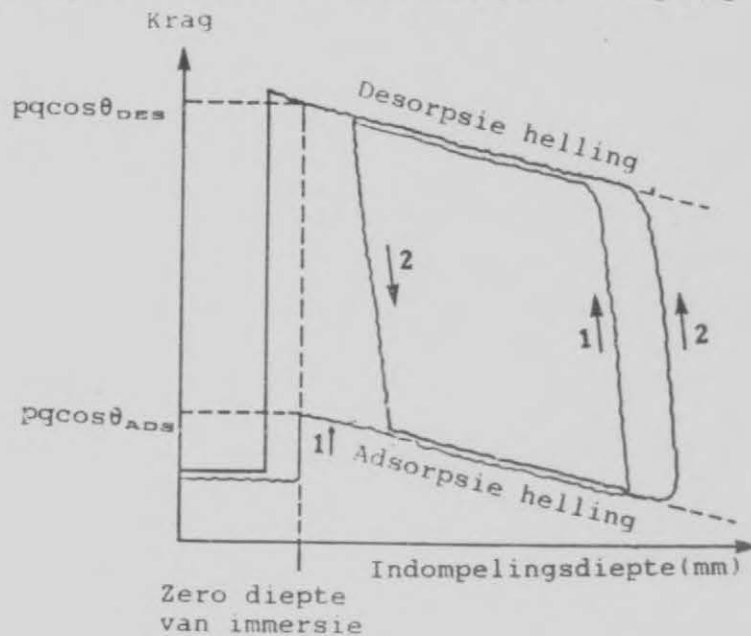
FIGUUR 28 : DIE KONTAKHOEK, THETA ( $\theta$ )

Theta word vervolgens deur middel van die volgende vergelyking bereken:

$$\cos \theta = F/pq ,$$

waar F die krag as gevolg van intervlakspanning van die minuskus by die vaste stof/vloeistof intervlak is en wat direk deur die apparaat gemeet word; p is die omtrek van die vaste stof wat ondersoek word en word deur die gebruiker gemeet; en q is die oppervlakspanning van die probe vloeistof.

Figuur 29 toon 'n tipiese rekenaaruitdruk van die resultaat van so 'n eksperiment. Die x-as verteenwoordig die indompelingsdiepte (mm) en die y-as verteenwoordig die krag (mg) soos deur die apparaat gemeet. 'n Positiewe krag word by die oorspronklike kontakpunt tussen vloeistof en vaste stof registreer (1 in die figuur). Die rekenaar registreer 'n "zero diepte van immersie" by dié punt ten einde die kragte wat aan stygvermoe (buoyancy) toegeskryf kan word, te elimineer. 'n Kurwe word gevorm as 'n funksie van die indompelingsdiepte en staan as die adsorpsie "buoyancy" kurwe bekend.



FIGUUR 29 : DINAMIESE ADSORPSIE ( $\theta_{ads}$ ) EN DESORPSIE ( $\theta_{des}$ ) KONTAKHOEKE SOOS DEUR DIE DKH APPARAAT BEPAAL

Om die desorpsie kontakhoek te bepaal word die rigting van beweging van die probe vloeistof omgekeer. 'n Tweede kurwe word verkry en staan as die desorpsie "buoyancy" kurwe bekend. Beide die hoeke word outomaties deur die apparaat bereken.

#### Probe vloeistowwe

Die vloeistowwe wat in die ondersoek gebruik is verskyn in Tabel 13. Aangesien analities suiwer produkte gebruik is, is aangeeem dat hul oppervlakspanningwaardes korreleer met die literatuurwaardes en is die waardes as sodanig gebruik.

TABEL 13 : OPPERVLAKSPANNING EIENSKAPPE VAN DIE TOETSVLOEISTOWWE BY 20 °C

VLOEISTOF	$\gamma$ [	$\gamma^d$ mNm <sup>-1</sup>	$\gamma^p$ ]	$2\alpha_L$ (mNm <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\beta_L/\alpha_L$
Water	72.6	21.6	51.0	9.34	1.54
Gliserol	64.0	34.0	30.0	11.66	0.94
Formamied	58.3	32.3	26.0	11.37	0.90
1-Bromnaftaleen	44.6	44.6	0.0	13.36	0.00
Trikresielfosfaat	40.9	39.2	1.7	12.52	0.21
n-Heksadekaan	27.6	27.6	0.0	10.51	0.00
n-Dodekaan	25.4	25.4	0.0	10.08	0.00

#### 4.2.2 Eksperimenteel

##### 4.2.2.1 Monstervoorbereiding

##### -Bindersamestellings

100 g mengsels van HTPB, IPDI en die verskillende bindmiddels is vermeng. 'n OH/NCO-verhouding van een is deurgaans gebruik. 'n 0.3 % massavolume bindmiddelinhoud is in alle gevalle gebruik. In die geval van Dantocol en HX-752 is ook met 0.6 % massavolume eksperimenteer. 'n Samestelling sonder enige bindmiddel daarby is ook ondersoek.

Mikroskoopplaatjies is met 'n dun film van die produk bedek en dit is in 'n oond - teen 60 °C vir 7 dae - geplaas om te verhard. Die plaatjies is regop, met die indompelingskant na bo, in die oond geplaas, ten einde kontaminasie met ander materiale te vermy asook om die moontlikheid van traanvorming by die kontakpunt te elimineer.

##### -RDX

RDX pastille (ø4.75 mm x 15 mm) is vir die ondersoek gepers. Weens die gevare verbonde aan die pers van droë brisantstowwe was dit nodig om die RDX vooraf met 2 % massavolume asetoon te benat. Tydens die persaksie, wat teen 60 °C uitgevoer word, verdamp die asetoon. Ten einde moontlike asetoon kontaminasie te elimineer is die pastille vir 'n verdere 72 uur in 'n oond (60 °C) "gedroog".



#### 4.2.2.2 Eksperimentele kondisies

Die kontakhoek metings is in 'n temperatuurgebeheerde vertrek by 20 °C uitgevoer. Tydens die metings is die vloeistofvlak teen 'n spoed van 151µm/s op en af beweeg. 'n Indompelingsdiepte van ongeveer 3 mm is deurgaans gebruik. Ten einde realistiese gemiddelde waardes te verseker is ten minste drie monsters per vloeistof vir elke samestelling getoets.

#### 4.2.3 Resultate

Die resultate van die eksperiment word in Tabel 14 saamgevat.

**TABEL 14 : KONTAKHOEK RESULTATE SOOS BEPAAL MET DFH APPARAAT**

SAME- STELLING <sup>a</sup>	HOEK	VLOEISTOWWE <sup>b</sup>						
		1	2	3	4	5	6	7
Dantocol (0.3)	Abs	91.7	88.9	96.9	48.7	65.2	42.3	42.1
	Des	19.9	38.7	37.8	27.8	14.1	0.0	0.0
Dantocol (0.6)	Abs	90.0	91.2	88.9	53.1	68.9	56.6	54.6
	Des	49.5	0.0	33.9	14.1	29.5	8.1	30.7
HX-752 (0.3)	Abs	90.0	81.9	76.7	59.4	49.5	23.1	24.5
	Des	55.9	24.5	41.4	55.3	36.9	18.2	21.6
HX-752 (0.6)	Abs	85.4	78.5	71.9	55.3	52.4	27.1	23.1
	Des	55.3	27.1	40.5	50.9	37.8	23.1	21.6

**TABEL 14 : KONTAKHOEK RESULTATE SOOS BEPAAL MET DKH APPARAAT  
(VERVOLG)**

SAME- STELLING <sup>a</sup>	HOEK	VLOEISTOWWE <sup>b</sup>						
		1	2	3	4	5	6	7
Lica 12	Abs	95.7	81.6	68.9	55.3	50.9	21.6	21.6
	Des	43.9	56.6	24.5	47.9	37.8	16.3	21.6
KR 12	Abs	101.5	91.7	85.4	57.3	53.1	21.6	21.6
	Des	59.3	47.9	29.5	52.4	37.8	14.1	19.9
TMSPM	Abs	98.1	99.2	92.3	81.4	73.7	54.6	50.9
	Des	46.4	31.8	40.5	49.5	40.5	14.1	11.5
HTPB/IPDI	Abs	98.6	98.6	84.3	70.1	45.6	49.5	49.5
	Des	38.7	37.8	59.3	57.3	28.4	18.2	18.2
RDX	Abs	100.4	88.6	46.4	43.9	40.5	16.3	8.1
	Des	0.0	34.9	23.1	36.9	0.0	8.1	0.0

<sup>a</sup> HTPB/IPDI is die samestelling sonder enige bindmiddel. Slegs die bindmiddel se naam sal voortaan genoem word as verwys word na die bindmiddel bevattende samestelling.

<sup>b</sup> 1) Water; 2) Gliserol; 3) Formamied; 4) 1-Bromonaftaleen; 5) Trikresielfosfaat; 6) Heksadekaan; 7) Dodekaan

#### 4.2.4 Bespreking

Daar blyk 'n tendens in die resultate te wees, in die sin dat al die samestellings asook RDX swak benat word (groot kontakhoek) deur die relatief hoë oppervlakspanning vloeistowwe (sien Tabel 14) tydens die indompelingsfase. Anders gesien lyk dit asof die vloeistowwe met geen of weinig polêre karakter aanvanklik die beter benatting gee.

Die benatting deur laasgenoemde vloeistowwe verbeter egter weinig tydens die onttrekkingsfase en bly feitlik konstant. Afwykings van dié tendens word by RDX en Dantocol, veral Dantocol (0.3 %), waargeneem.

Die benatting deur die hoë oppervlakspanning vloeistowwe verbeter oor die algemeen relatief baie tydens die onttrekkingsfase. RDX word veral baie goed deur water, Dantocol (0.6 %) en deur gliserol benat.

Die resultate sal nou verder verwerk word en aan die hand van die verskillende teorieë ontleed word.

#### 4.3 OPPERVLAK ENERGIE BEREKENINGE AAN DIE HAND VAN KAELEBLE SE TEORIE

Ooreenkomstig Kaelble se teorie word die benatting-eienskappe (kontakhoekwaardes) tussen vloeistowwe met bekende  $\alpha$  en  $\beta$ -waardes en 'n vaste stof gebruik om die  $\alpha$  en  $\beta$ -waarde van die vaste stof te bepaal. Die nominale werk van adhesie  $W_a$  kan met vergelyking (c) in Tabel 5 (p31.) bereken word. Die toepassing van dié waarde in vergelyking (e) van Tabel 5 (p31.) maak dit moontlik om die verlangde waardes deur middel van grafiese analyses te bepaal, deurdat 'n grafiek van  $W_a/2\alpha_L$  versus  $\beta_L/\alpha_L$  vir  $\alpha_s$  as afsnit by  $\beta_L/\alpha_L = 0$  gee, terwyl  $\beta_s$  die helling van die grafiek is ( sien vergelyking e in Tabel 5). Die verkree  $\alpha$  en  $\beta$ -waardes word vir verdere interpretasies, soos verduidelik onder paragraaf 3.3, gebruik.

$\alpha$  en  $\beta$ -waardes is vir al die samestellings se adsorpsie en desorpsie kontakhoeke asook vir 'n gemiddelde van die twee hoeke bereken. Die volledige berekeninge sal voorts aan die hand van RDX se adsorpsie kontakhoek demonstreer word. Die volledige resultate vir RDX word in Tabel 15 getoon.

##### 4.3.1 Berekeninge vir RDX

###### Water

$$\theta = 100.4^\circ \quad 2\alpha_L = 9.34\text{mNm}^{-1} \quad \beta_L/\alpha_L = 1.53$$

$$\gamma_L = 72.6\text{mNm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} W_a &= \gamma_L (1 + \cos\theta) \\ &= 72.6 (1 + \cos 100.4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= 72.6 [1 + (-0.18)] \\
 &= 72.6 \times 0.82 \\
 &= 59.53 \text{ mJm}^{-2}
 \end{aligned}$$

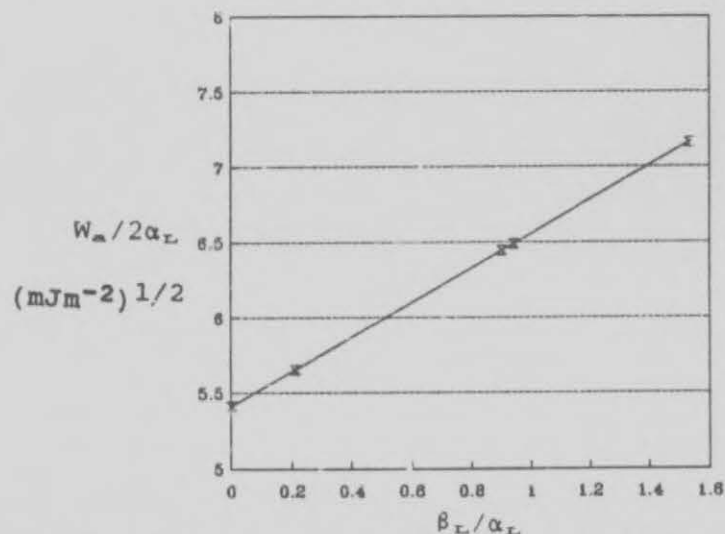
$$\begin{aligned}
 \text{dus } W_a/2\alpha_L &= 59.53/9.34 \\
 &= 6.37 (\text{mJm}^{-2})^{1/2}
 \end{aligned}$$

Netso kan dieselfde berekeninge vir die ander vloeistowwe gemaak word en dit verskyn in Tabel 15.

**TABEL 15 : OPPERVLAK ENERGIE RESULTATE VIR RDX : ADSORPSIEHOEK**

VLOEISTOF	$W_a$ $\text{mJm}^{-2}$	$2\alpha_L$ $(\text{mNm}^{-1})^{1/2}$	$W_a/2\alpha_L$ $(\text{mJm}^{-2})^{1/2}$	$\beta_L/\alpha_L$
Water	59.53	9.34	6.37	1.53
Gliserol	65.56	11.66	5.62	0.94
Formamied	98.58	11.37	8.67	0.90
Trikresielfosfaat	72.00	12.52	5.75	0.21
Bromonaftaleen	76.74	13.36	5.74	0.00
Heksadekaan	54.00	10.51	5.15	0.00
Dodekaan	50.55	10.08	5.01	0.00

Figuur 30 toon die plot van  $W_a/2\alpha_L$  versus  $\beta_L/\alpha_L$ . 'n Reguitlyn is deur middel van lineêre regressie verkry. Die punte op die grafiek is nie die werklike waardes nie, maar wel die lineêre regressie waardes.



**FIGUUR 30 :  $W_a/2\alpha_L$  VERSUS  $\beta_L/\alpha_L$  VIR RDX : ADSORPSIEHOEKE**

'n Waarde van 5.41 vir  $\alpha_s$  en 1.15 vir  $\beta_s$  word uit die grafiek verkry.

#### 4.3.2 Oppervlak energie resultate

Dieselfde berekeninge is vir al die samestellings vir die absorpsiehoek, desorpsiehoek sowel as 'n gemiddelde van die twee hoeke gemaak. Die resultate verskyn in onderstaande tabelle.

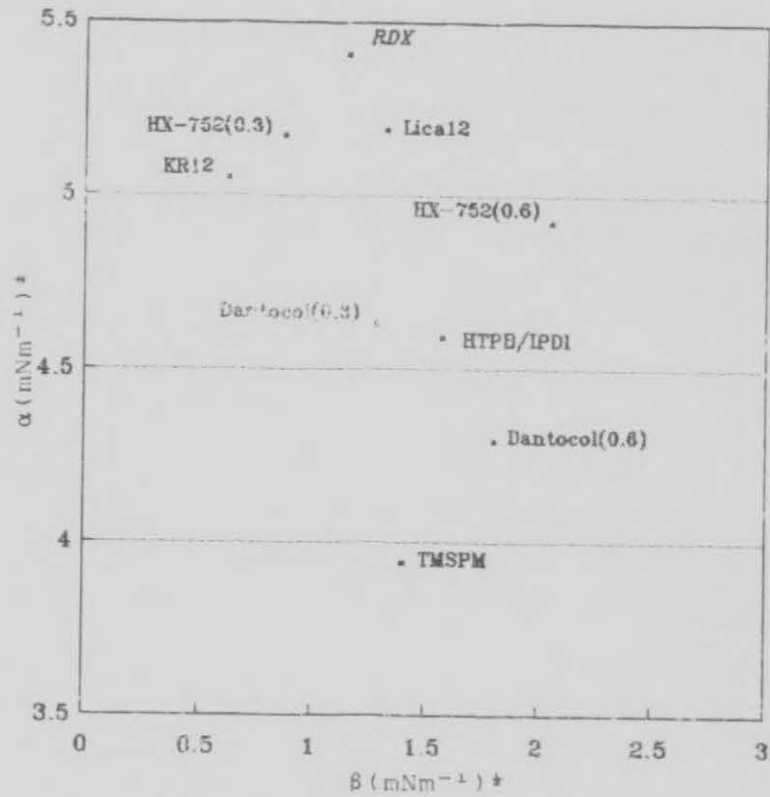
**TABEL 16 : OPPERVLAK ENERGIE RESULTATE**

$(\text{mNm}^{-1})^{1/2}$

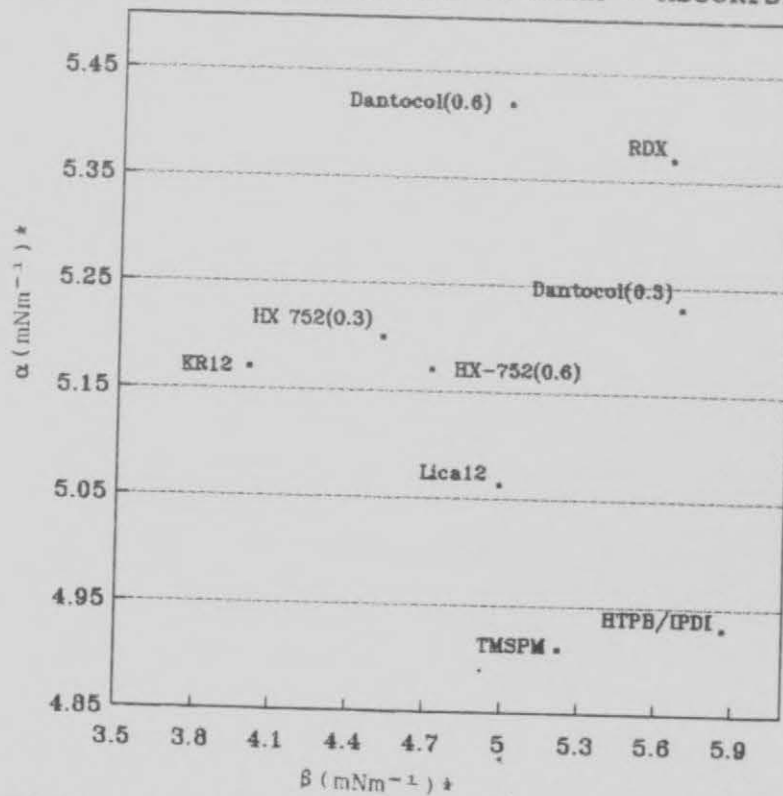
SAMESTELLING	ADSORPSIE HOEK		DESORPSIE HOEK		GEMIDDELDE HOEK	
	$\alpha_s$	$\beta_s$	$\alpha_s$	$\beta_s$	$\alpha_s$	$\beta_s$
Dantocol (0.3)	4.63	1.28	5.23	5.68	4.48	3.24
Dantocol (0.6)	4.29	1.80	5.42	5.00	4.53	3.40
HX-752 (0.3)	5.17	0.87	5.20	4.52	5.23	2.67
HX-752 (0.6)	4.92	2.05	5.17	4.71	5.07	3.38
KR 12	5.05	0.62	5.17	4.00	5.11	2.31
Lica 12	5.19	1.40	5.06	4.98	5.13	3.14
TMSPM	3.94	1.40	4.91	5.22	4.31	3.08
HTPB/IPDI	4.59	1.53	4.93	5.86	4.76	3.68
RDX	5.41	1.15	5.37	5.63	5.47	3.49

Die posisies van die verskillende samestellings in die oppervlak energie diagramme vir die verskillende hoeke word in Figure 31 tot 33 getoon.

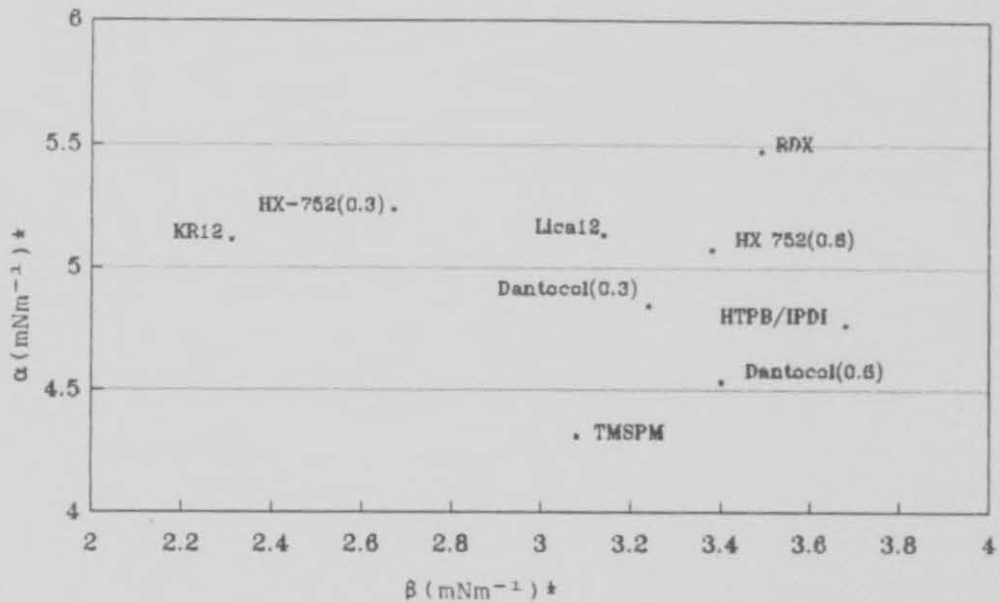




FIGUUR 31 : OPPERVLAK ENERGIE DIAGRAM - ADSORPSIEHOEK



FIGUUR 32 : OPPERVLAK ENERGIE DIAGRAM - DESORPSIEHOEK



FIGUUR 33 : OPPERVLAK ENERGIE DIAGRAM - GEMIDDELDE HOEK

Indien die relatiewe afstand tussen RDX en die verskillende samestellings met ander woorde die diameter van 'n sirkel tussen die twee punte gemeet word, word die resultate wat in Tabel 17 verskyn, verkry.

TABEL 17 : DIAMETER VAN SIRKELS

SAMESTELLING	RELATIEWE DIAMETER		
	ADSORPSIE	DESORPSIE	GEMIDDELDE
Dantocol (0.3)	36	23	30
Dantocol (0.6)	55	25	38
HX-752 (0.3)	13	50	60
HX-752 (0.6)	36	48	17
HTPB/IPDI	40	72	30
KR 12	23	70	83
Lica 12	10	55	27
TMSPM	70	75	55

Die werk van adhesie ( $W_{12}$ ) en intervlakspanning ( $\gamma_{12}$ ) tussen RDX en die verskillende samestellings kan met die volgende vergelykings bepaal word.

$$W_{12} = 2(\alpha_1\alpha_2 + \beta_1\beta_2) \text{ en}$$

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p}$$

$$\text{waar } \gamma = \gamma^p + \gamma^d$$

In Tabela 18 tot 20 verskyn die oppervlakspanning waardes van die verskillende samestellings en RDX. Die waardes wat in die tabelle verskyn is met die volgende vergelykings bereken:

$$\gamma^p = \beta^2 ; \gamma^d = \alpha^2 \text{ en } \gamma = \gamma^p + \gamma^d$$

terwyl  $\gamma^p/\gamma$  'n aanduiding van die polêre karakter van 'n samestelling is.

**TABEL 18 : OPPERVLAKSPANNING EIENSKAPPE - ADSORPSIEHOEK**

SAMESTELLING	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^p/\gamma$
	(mNm <sup>-1</sup> )			
Dantocol (0.3)	21.44	1.64	23.08	0.07
Dantocol (0.6)	18.40	3.24	21.64	0.15
HX-752 (0.3)	26.73	0.76	27.49	0.03
HX-752 (0.6)	24.21	4.20	28.41	0.15
HTPB/IPDI	21.07	2.34	23.3	10.10
KR 12	25.50	0.38	25.88	0.02
Lica 12	26.94	1.74	28.68	0.06
TMSPM	15.52	1.96	17.48	0.11
RDX	29.27	1.32	30.59	0.04

TABEL 19 : OPPERVLAKSPANNING EIENSKAPPE - DESORPSIEHOEK

SAMESTELLING	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^p/\gamma$
	( mNm <sup>-1</sup> )			
Dantocol (0.3)	27.35	32.26	59.61	0.54
Dantocol (0.6)	29.38	25.00	54.38	0.46
HX-752 (0.3)	27.04	20.43	47.47	0.43
HX-752 (0.6)	26.73	22.18	48.91	0.45
HTPB/IPDI	24.30	34.34	58.64	0.59
KR 12	26.73	16.00	42.73	0.44
Lica 12	25.62	24.80	50.52	0.49
TMSPM	24.11	27.25	51.36	0.53
RDX	28.84	31.70	60.54	0.53

TABEL 20 : OPPERVLAKSPANNING EIENSKAPPE - GEMIDDELDE HOEK

SAMESTELLING	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^p/\gamma$
	(mNm <sup>-1</sup> )			
Dantocol (0.3)	23.43	10.50	33.93	0.31
Dantocol (0.6)	20.52	12.23	32.75	0.37
HX-752 (0.3)	27.35	7.10	34.45	0.21
HX-752 (0.6)	25.70	11.42	37.12	0.31
HTPB/IPDI	22.66	13.58	36.24	0.38
KR 12	26.11	5.32	31.43	0.17
Lica 12	26.32	9.88	36.20	0.24
TMSPM	18.58	9.52	28.10	0.34
RDX	29.92	12.18	42.10	0.29

Die werk van adhesie ( $W_{12}$ ) dit wil sê die werk nodig om die twee vlakke te skei, verskyn in Tabel 21.

TABEL 21 : WERK VAN ADHESIE TUSSEN RDX EN DIE VERSKILLENDSE SAMESTELLINGS

SAMESTELLING	WERK VAN ADHESIE (mJm <sup>-2</sup> )		
	Adsorpsie	Desorpsie	Gemiddelde
Dantocol (0.3)	53.04	120.13	75.56
Dantocol (0.6)	50.56	114.51	73.29
HX-752 (0.3)	57.94	106.74	75.85
HX-752 (0.6)	57.95	108.56	79.06
HTPB/IPDI	53.18	118.93	77.76
KR 12	56.07	100.57	72.03
Lica 12	59.38	110.44	78.04
TMSPM	45.85	110.65	68.65

Die intervlakspanning ( $\gamma_{12}$ ) dui op die effektiwiteit van benatting en hoe kleiner die waarde hoe beter behoort die benatting te wees. Die resultate verskyn Tabel 22.

TABEL 22 : INTERVLAKSPANNING ( $\gamma_{12}$ ) TUSSEN RDX EN DIE VERSKILLENDSE SAMESTELLINGS.

SAMESTELLING	INTERVLAKSPANNING (mNm <sup>-1</sup> )		
	Adsorpsie	Desorpsie	Gemiddelde
Dantocol (0.3)	0.63	0.02	0.46
Dantocol (0.6)	1.68	0.41	0.88
HX-752 (0.3)	0.13	1.26	0.74
HX-752 (0.6)	1.05	0.89	0.17
HTPB/IPDI	0.71	0.25	0.38
KR 12	0.41	2.70	1.53
Lica 12	0.08	0.52	0.24
TMSPM	2.23	1.25	1.51



#### 4.3.3 Bespreking en gevolgtrekkings

Daar is twee bronne uit die literatuur wat soortgelyke berekeninge vir RDX gemaak het. Die resultate wat rapporteer word is as volg:

$$-\gamma^d = 34.44 ; \gamma^p = 11.02; \gamma = 45.46 ; \text{ en } \gamma^p/\gamma = 0.24$$

$$-\gamma^d = 36.00 ; \gamma^p = 12.20; \gamma = 48.20 ; \text{ en } \gamma^p/\gamma = 0.25$$

As ons resultate hiermee vergelyk word, blyk die resultate van die gemiddelde hoek die beste hiermee te korreleer naamlik:

$$-\gamma^d = 29.92 ; \gamma^p = 12.18; \gamma = 42.10 ; \text{ en } \gamma^p/\gamma = 0.29$$

Vir al drie die hoeke is die  $\gamma^d$  waarde effens laer as die van die literatuur. Die  $\gamma^p$  vir beide die adsorpsie en desorpsie hoek verskil egter drasties van die van die literatuur.

Vir HTPB/IPDI is daar slegs een literatuurverwysing beskikbaar.

$\gamma^d$  en  $\gamma^p$  waardes van onderskeidelik 38.6 en 5.9 word rapporteer. Die  $\gamma^d$  waarde is heelwat hoër as die ekwivalent soos verkry met enige van die drie hoeke. Die polêre oppervlakspanningwaardes is ook nie vergelykbaar nie.

Statiese kontakhoekmetings is wel met sommige van die samestellings onder andere HTPB/IPDI gedoen\*. Met die eksperimente is die volgende waardes verkry:

HTPB/IPDI	$\gamma^d = 26.58$	:	$\gamma^p = 13.16$
Dantocol (0.3)	$\gamma^d = 24.11$	:	$\gamma^p = 10.56$
Dantocol (0.6)	$\gamma^d = 24.85$	:	$\gamma^p = 11.96$
HX-752 (0.3)	$\gamma^d = 24.94$	:	$\gamma^p = 7.82$

\* Die ondersoek is nie met RDX deurgevoer nie, aangesien dit uit 'n veiligheids oogpunt, nie moontlik was om groot genoeg RDX-pastille vir die ondersoek te pers nie.

Die waardes en veral die  $\gamma^p$  waardes korreleer relatief goed met waardes soos bereken met behulp van die gemiddelde hoeke. Die waardes bevestig dus dat die plaaslike HTPB/IPDI meer polêre karakter blyk te hê as die oorsese ekwivalent.

Dit blyk verder uit die resultate dat die  $\gamma^d$  waardes van die verskillende samestellings nie drasties tydens die desorpsie-fase verander nie. 'n Drastiese toename in  $\gamma^p$  word egter deurgaans waargeneem. 'n Moontlike verklaring is die volgende:

- In die verskillende polimeersamestellings is daar elektropositiewe en elektronegatiewe groepe, wat met mekaar assosieer.
- Tydens die indompelingsfase is die groepe nog "sterk" aan mekaar gebind en dit word weerspieël deur die lae polêre karakter van die samestellings.
- Die polêre groepe in die vloeistowwe is relatief sterker bindend: dit breek die "interne" bindings van die polimeeroppervlakke en bindings tussen die groepe in die vloeistof en polimeersamestellings word gevorm.

Dit is ook opvallend dat HTPB/IPDI 'n groter polêre karakter het as die samestellings met die bindmiddels. 'n Moontlike verklaring is die volgende:

- Daar is in vergelyking met HTPB/IPDI meer polêre groepe teenwoordig in feitlik al die samestellings wat bindmiddels bevat. Die relatief klein bindmiddel molekule neem deel aan die kruisbindingsproses en vorm deel van die bindermatriks. Dit het egter tot gevolg dat die polêre groepe in die bindersisteem relatief nader aan mekaar is en elektropositiewe en elektronegatiewe atome in polimeerfase kan dus makliker met mekaar assosieer. Dit kan 'n verlaging in die hoeveelheid polêre groepe in die omgewing van die oppervlak te weeg bring. Die titanate (KR 12 en Lica 12) is moontlike "sonderings", aangesien hulle as nie-polêr beskou word, sodanig 'n afname in die polêre karakter van die samestelling tot gevolg kan hê.

Vervolgens word die effektiwiteit van die verskillende bindmiddels aan die hand van drie verskillende maatstawwe vergelyk.

- (i) Indien die diameters van die sirkels tussen die punte van RDX en die verskillende samestellings op die oppervlak energie diagramme (Tabel 17) as die maatstaf van interaksie geneem word, word die volgende volgorde van effektiwiteit voorspel:

Adsorpsiehoek : Lica 12 > HX-752 (0.3) > KR 12 > HX-752 (0.6) = Dantocol (0.3) > HTPB/IPDI > Dantocol (0.6) > TMSPM.

Desorpsiehoek : Dantocol (0.3)  $\approx$  Dantocol (0.6) > HX-752 (0.6) > HX-752 (0.3) > Lica 12 > KR 12  $\approx$  HTPB/IPDI > TMSPM

Gemiddelde hoek : HX-752 (0.6) > Lica 12 > Dantocol (0.3) = HTPB/IPDI > Dantocol (0.6) > TMSPM > HX-752 (0.3) > KR 12

- (ii) Indien die werk van adhesie as maatstaf (Tabel 21) geneem word, word die volgende volgorde voorspel:

Adsorpsiehoek : Lica 12 > HX-752 (0.6) = HX-752 (0.3) > KR 12 > HTPB/IPDI > Dantocol (0.3) > Dantocol (0.6) > TMSPM

Desorpsiehoek : Dantocol (0.3) > HTPB/IPDI > Dantocol (0.6) > Lica 12  $\approx$  TMSPM > HX-752 (0.6) > HX-752 (0.3) > KR 12

Gemiddelde hoek : HX-752 (0.6) > HTPB/IPDI > HX-752 (0.3) > Dantocol (0.3) > Dantocol (0.6) > KR 12 > TMSPM

- (iii) Indien die intervlakspanning (Tabel 22) as riglyn geneem word, word die volgende volgorde voorspel:

Adsorpsiehoek : Lica 12 > HX-752 (0.3) > HTPB/IPDI > KR 12 > Dantocol (0.3) > HX-752 (0.6) > Dantocol (0.6) > TMSPM

Desorpsiehoek : Dantocol (0.3) > HTPB/IPDI > Dantocol (0.6) > Lica 12 > HX-752 (0.6) > TMSPM  $\approx$  HX-752 (0.3) > KR 12

Gemiddelde hoek : HX-752 (0.6) > Lica 12 > Dantocol (0.3) > HTPB/IPDI > HX-752 (0.3) > Dantocol (0.6) > TMSPM  $\approx$  KR 12

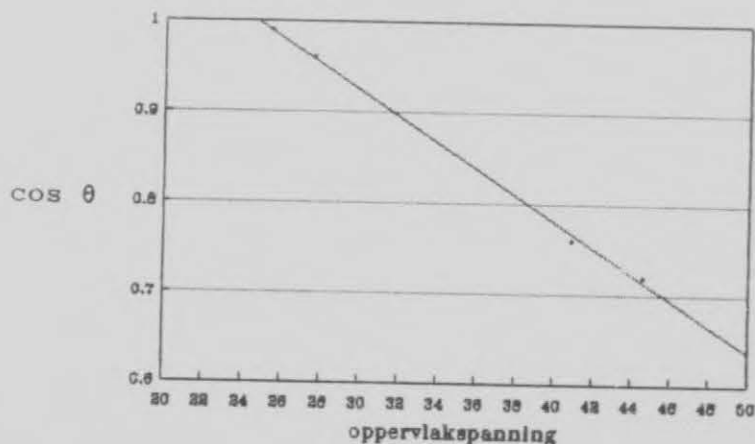
Dit is duidelik dat die drie maatstawwe verskillende effektiwiteite aantoon. Verder is dit ook nie duidelik of die adsorpsie, desorpsie of gemiddelde hoeke gebruik moet word nie. Verdere metodes van evaluering moet dus oorweeg word om die beste maatstaf te selekteer.

#### 4.4 ZISMAN SE KRITIEKE OPPERVLAKSPANNING ( $\gamma_c$ )

Volgens Zisman is die kritieke oppervlakspanning van 'n vaste stof se oppervlak die oppervlakspanning van daardie vloeistof wat volledige benatting gee. In die praktyk word dit uit 'n grafiese voorstelling van  $\cos \theta$  teenoor  $\gamma_L$  verkry. Die oppervlakspanningwaarde by  $\cos \theta = 1$  - verkry deur 'n beste reguit lyn deur die punte op die grafiek te trek - word as die kritieke oppervlakspanning van die produk beskou.

Die waardes word gewoonlik bepaal deur van die adsorpsie kontakhoek gebruik te maak. Zisman se waardes blyk egter onbetroubaar te wees indien hoogs polêre vloeistowwe soos onder andere water as probe vloeistowwe gebruik word.

In Figuur 34 word 'n Zisman-kurwe vir RDX getoon. Die adsorpsie kontakhoek is gebruik en twee vloeistowwe naamlik water en gliserien is buite rekening gelaat.



FIGUUR 34 : ZISMAN-KURWE VIR RDX

'n Kritieke oppervlakspanning van  $25\text{mNm}^{-1}$  word hieruit verkry.



In Tabel 23 word die kritieke oppervlakspanning waardes van die bindersamestellings getoon.

**TABEL 23 : KRITIEKE OPPERVLAKSPANNING WAARDES VAN BINDERSISTEME**

SAMESTELLING	OPPERVLAKSPANNING ( $\text{mNm}^{-1}$ )
Dantocol (0.3)	14.0
Dantocol (0.6)	0.0
HX-752 (0.3)	22.8
HX-752 (0.6)	21.8
HTPB/IPDI	0.0
KR 12	23.8
Lica 12	23.0
TMPSM	8.0

Coreenkomstig die teorie behoort RDX deur al die samestellings benat te word.

Lu<sup>13</sup> het in sy ondersoek 'n kritieke oppervlakspanning waarde van  $41 \text{ mNm}^{-1}$  vir RDX gekry. Hy het die volgende waardes vir verskillende polimere verkry:

Nylon	$32.31 \text{ mNm}^{-1}$
AS hars	$31.76 \text{ mNm}^{-1}$
Fluoro 1	$24.41 \text{ mNm}^{-1}$
Fluoro 2	$19.85 \text{ mNm}^{-1}$

Hy het ook met FTIR-analises na piekverskuiwings en met XPS na bedekkingsvermoë gekyk en op grond van laasgenoemde twee analises se resultate die volgende bedekkingseffektiwiteit volgorde voorspel:

Fluoro 2 > Fluoro 1 > AS hars > Nylon

Op grond van die resultaat kan die afleiding gemaak word dat hoe groter die verskil tussen die polimeer en die vaste stof se  $\gamma_c$  waardes (polimeer < vaste stof) hoe beter hegting/benatting behoort



verkry te word. As dit as maatstaf aanvaar word, word op grond van die resultate in Tabel 23 die volgende volgorde van effektiwiteit as hegtingsmateriale voorspel:

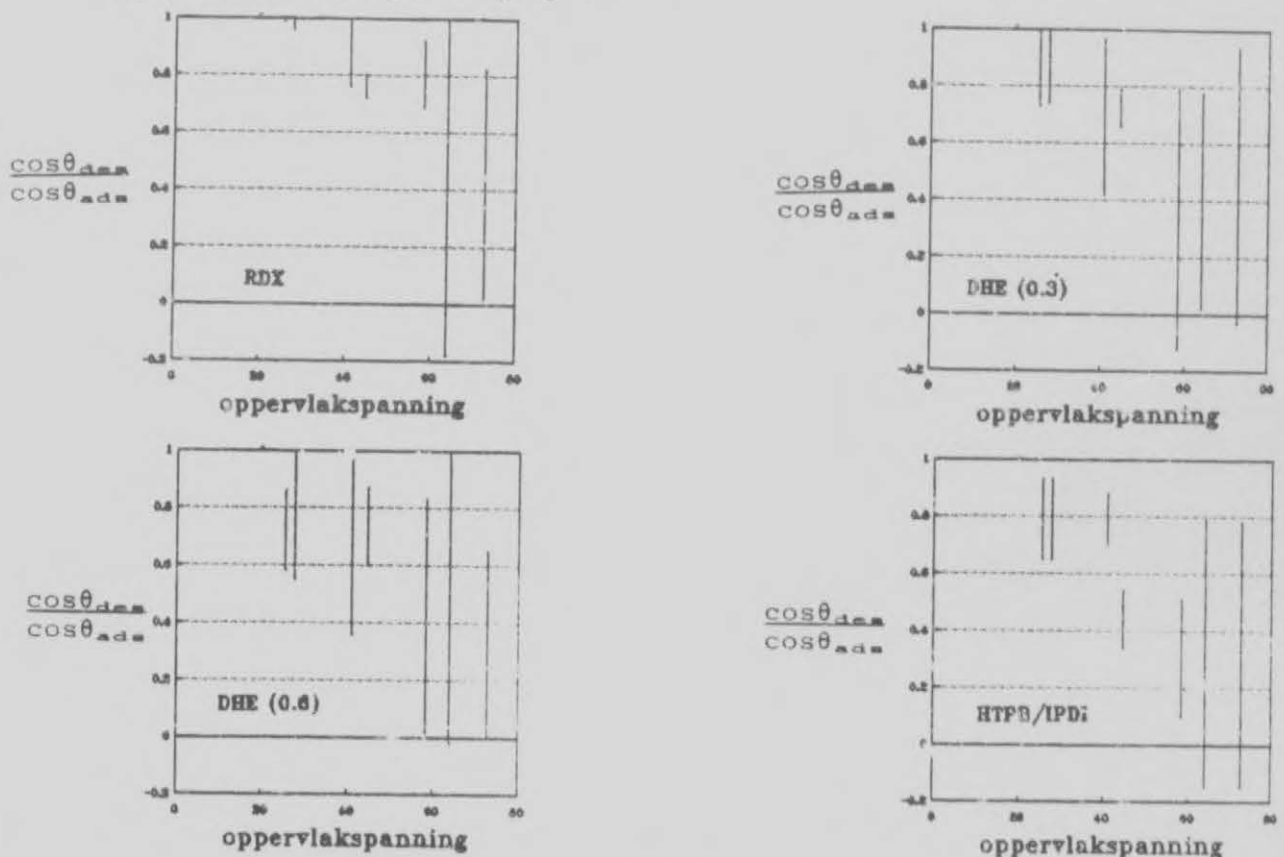
Dantocol (0.6) = HTPB/IPDI > TMP SM > Dantocol (0.3) > HX-752 (0.6) > HX-752 (0.3) > Lica 12 > KR 12.

Die probleem met die tegniek is egter dat daar slegs van lae oppervlakspanning probe vloeistowwe gebruik gemaak is.

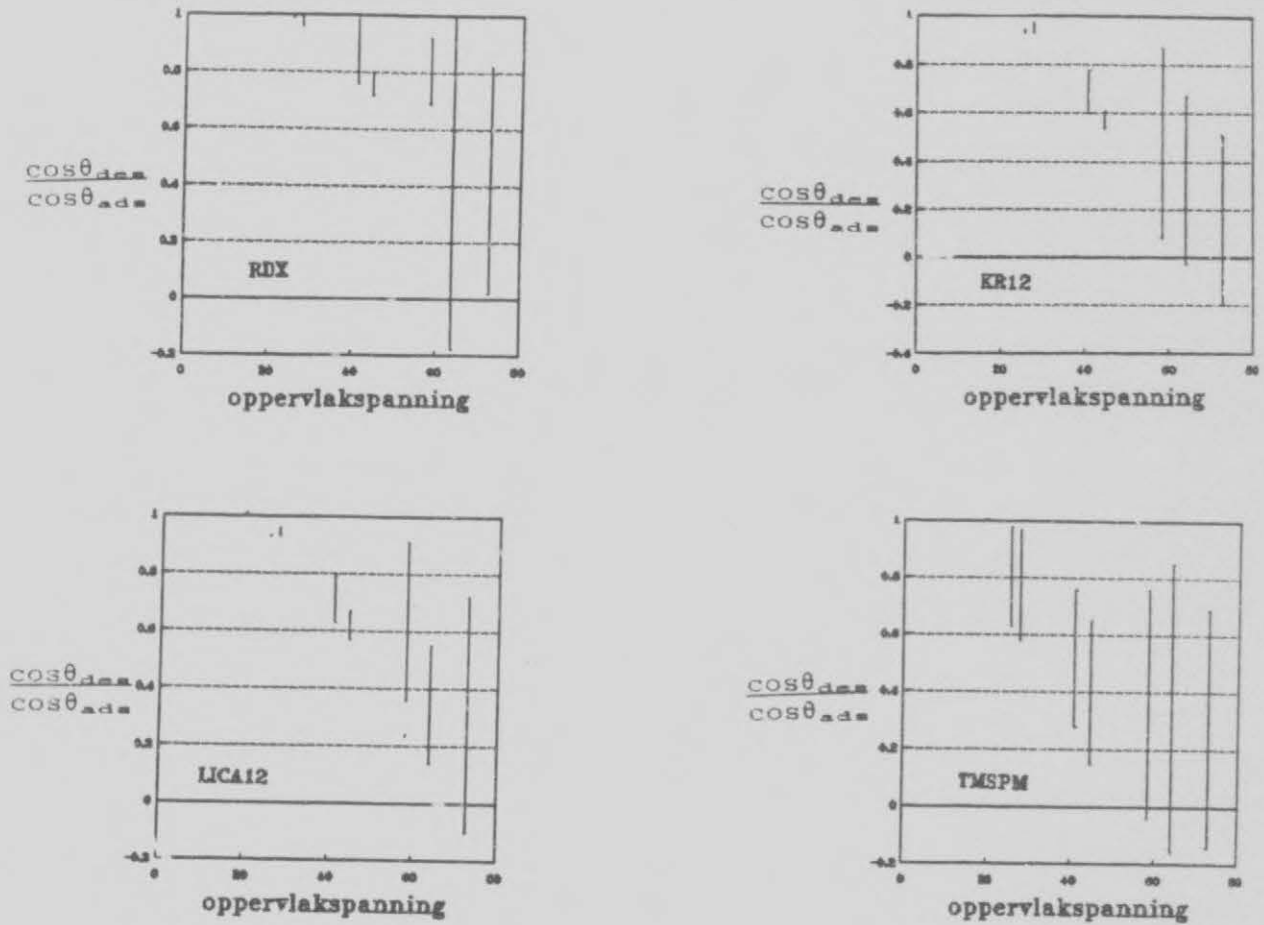
#### 4.5. PENN-METODE VAN EVALUERING

Soos in paragraaf 3.5 beskryf berus die metode op die visuele vergelyk van die balkgrafieke van die verskillende stowwe met mekaar en die mate van ooreenstemming bepaal die relatiewe effektiwiteit van binding.

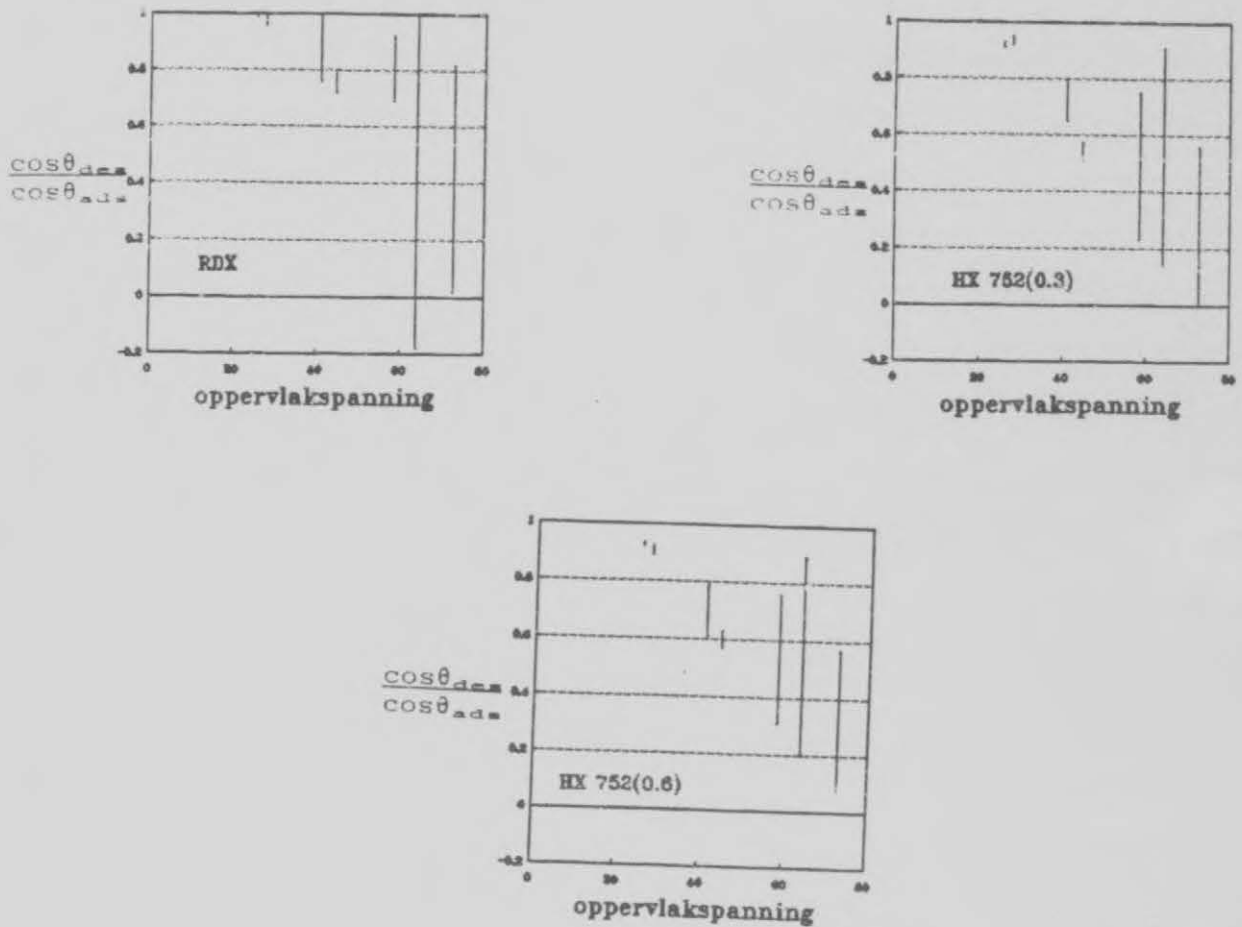
In Figure 35, 36 en 37 word die grafiek van RDX met elkeen van die bindersamestellings vergelyk.



FIGUUR 35 : BALKGRAFIEKE VAN RDX, DANTOCOL (0.3), DANTOCOL (0.6) EN HTPB/IPDI



FIGUUR 36 : BALKGRAFIEKE VAN RDX, KR 12, LICA 12 EN TMSPM

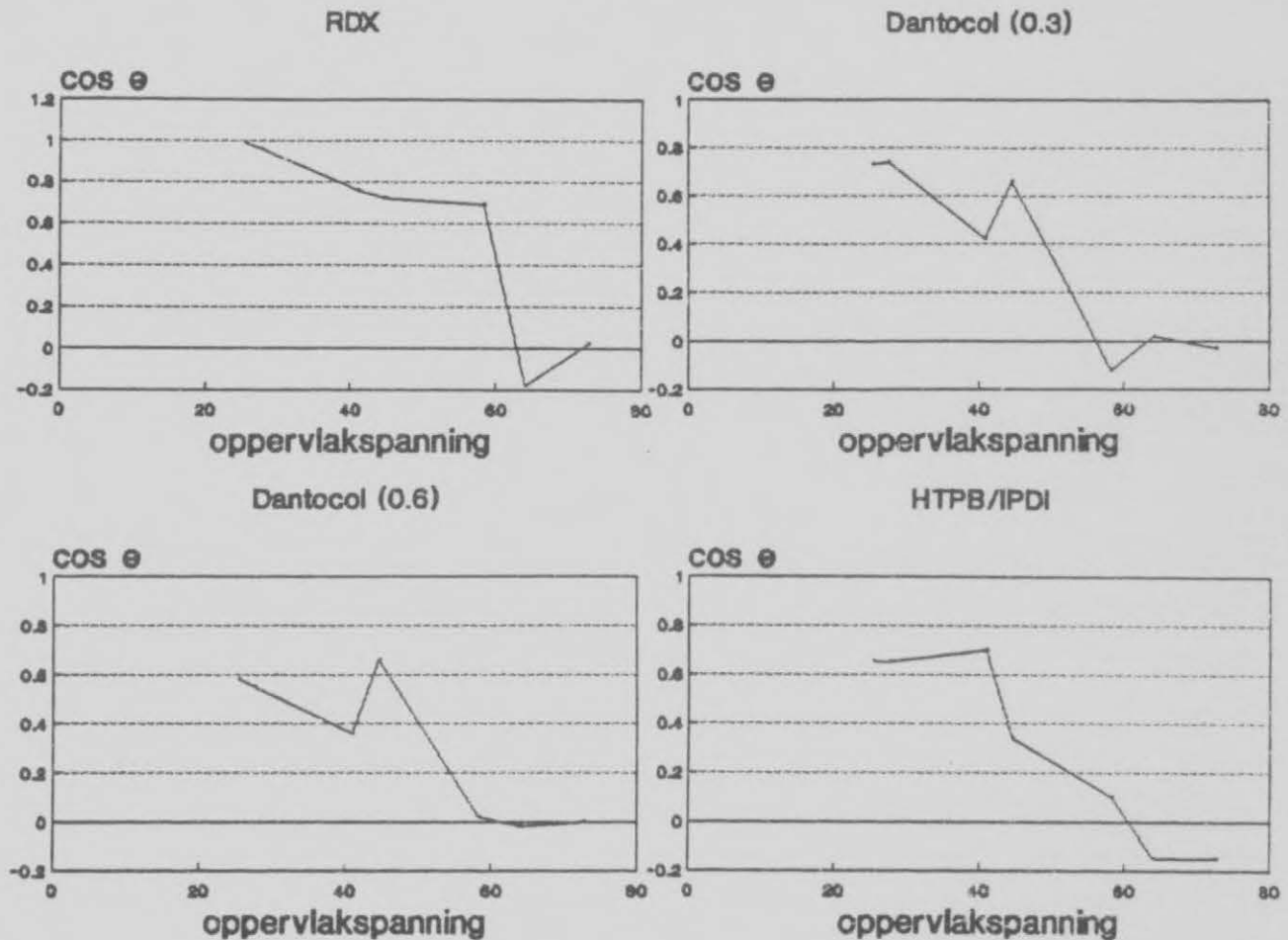


FIGUUR 37 : BALKGRAFIEKE VAN RDX, HX-752 (0.3) EN HX-752 (0.6)

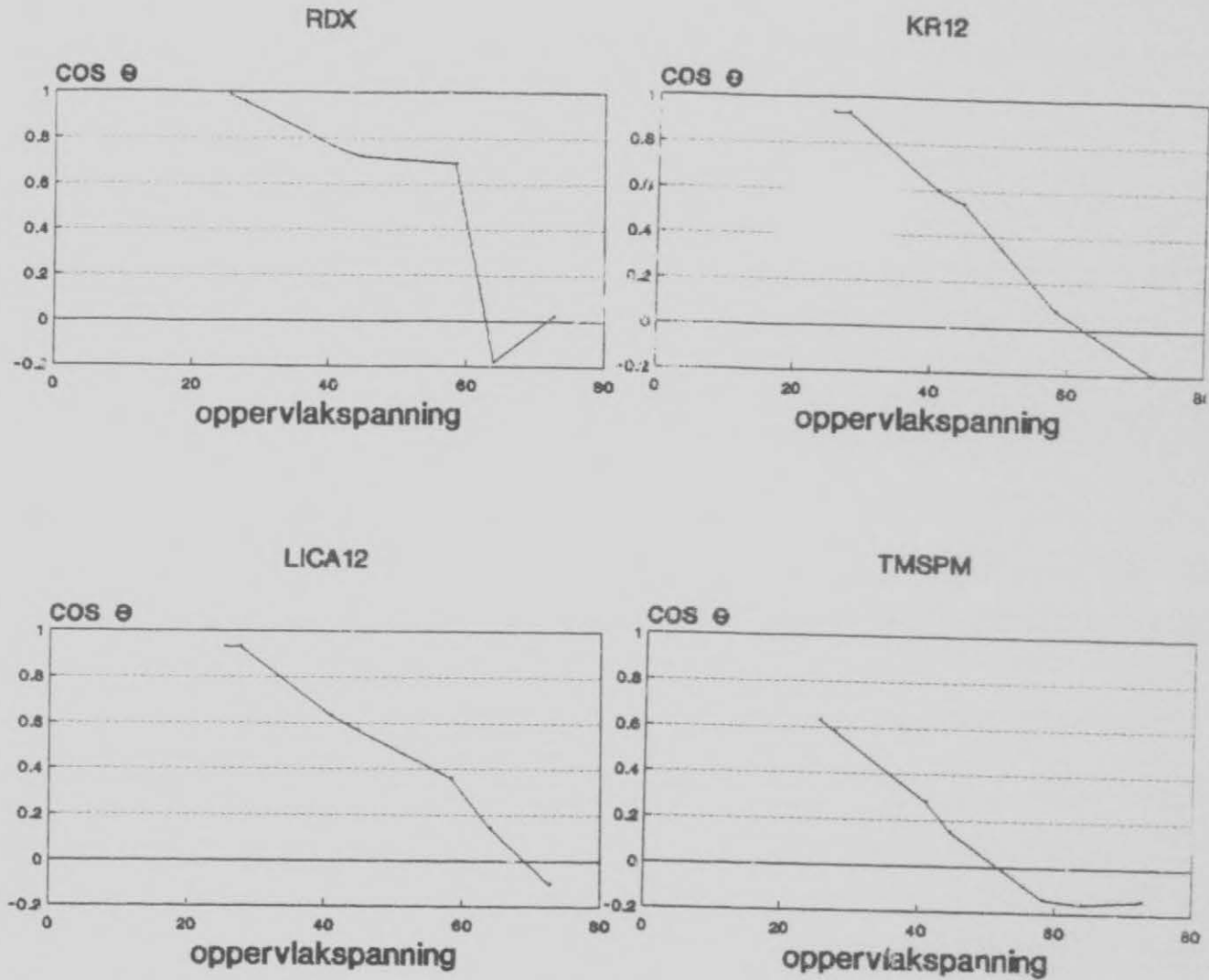
Daar blyk geen duidelike ooreenkomste tussen die grafiek van RDX en die bindersamestellings te wees nie. Alhoewel die balkgrafieke van Lica 12, KR 12 en die HX-752-samestellings vir die laagste vier oppervlakspannings effens laer is as die van RDX blyk dieselfde tendens in al die gevalle te geld.

Goeie ooreenkomste word tussen die grafieke van Lica 12 en  $\gamma^m$  12 waargeneem, asook tussen die twee HX-752-samestellings. Dit bevestig dat die tegniek wel potensiaal het om die samestellings, waarvan eienskappe grootliks ooreenstem, te identifiseer.

Grafieke van die cosinus van die adsorpsie en desorpsie hoeke is ook apart teen die verskillende probe vloeistof oppervlakspannings geplot. Die resultaat word in Figure 38 tot 43 getoon.

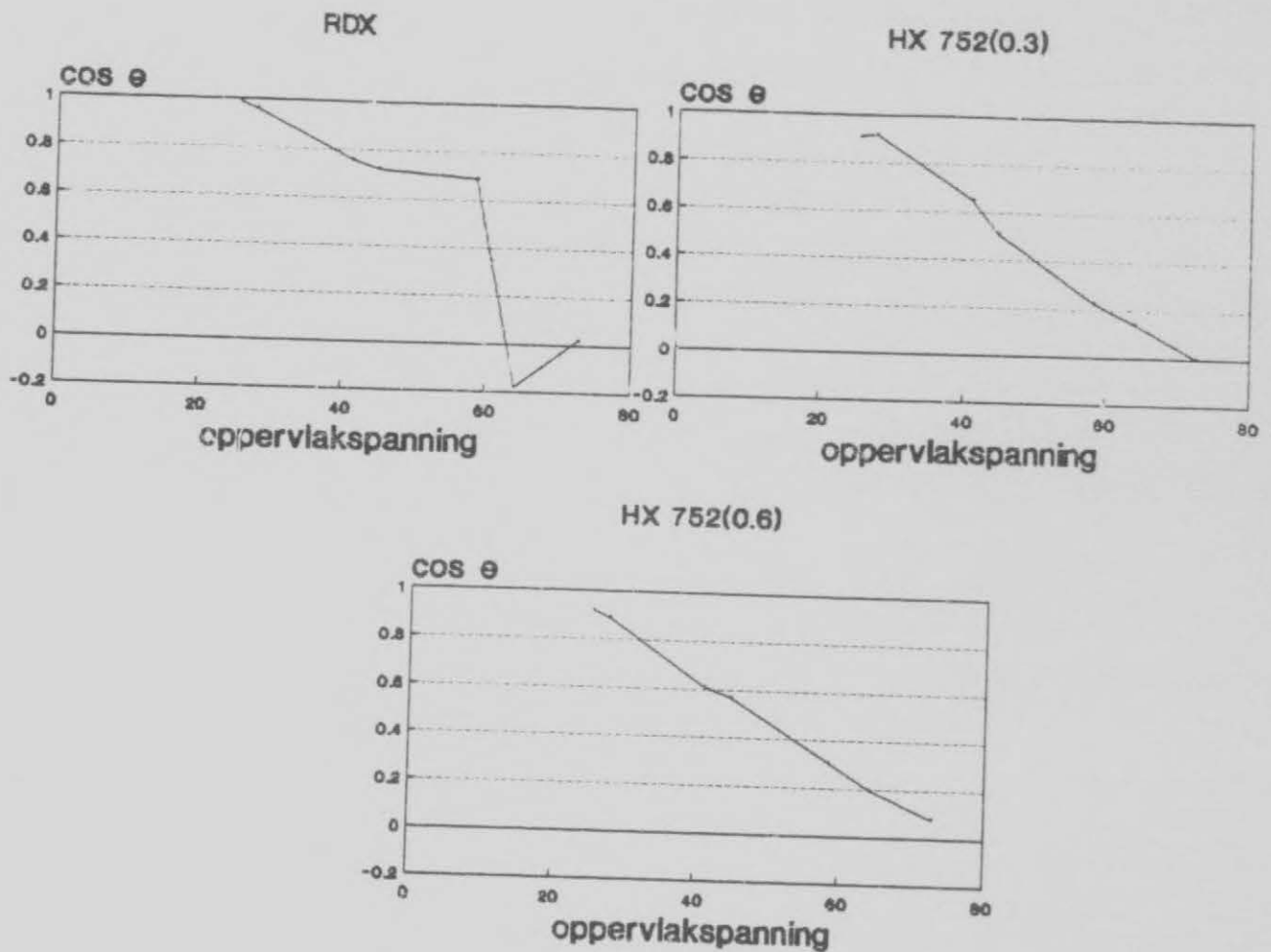


FIGUUR 38 :  $\cos \theta_{ads}$  VS OPPERVLAKSPANNING VIR RDX, DANTOCOL (0.3), DANTOCOL (0.6) EN HTPB/IPDI

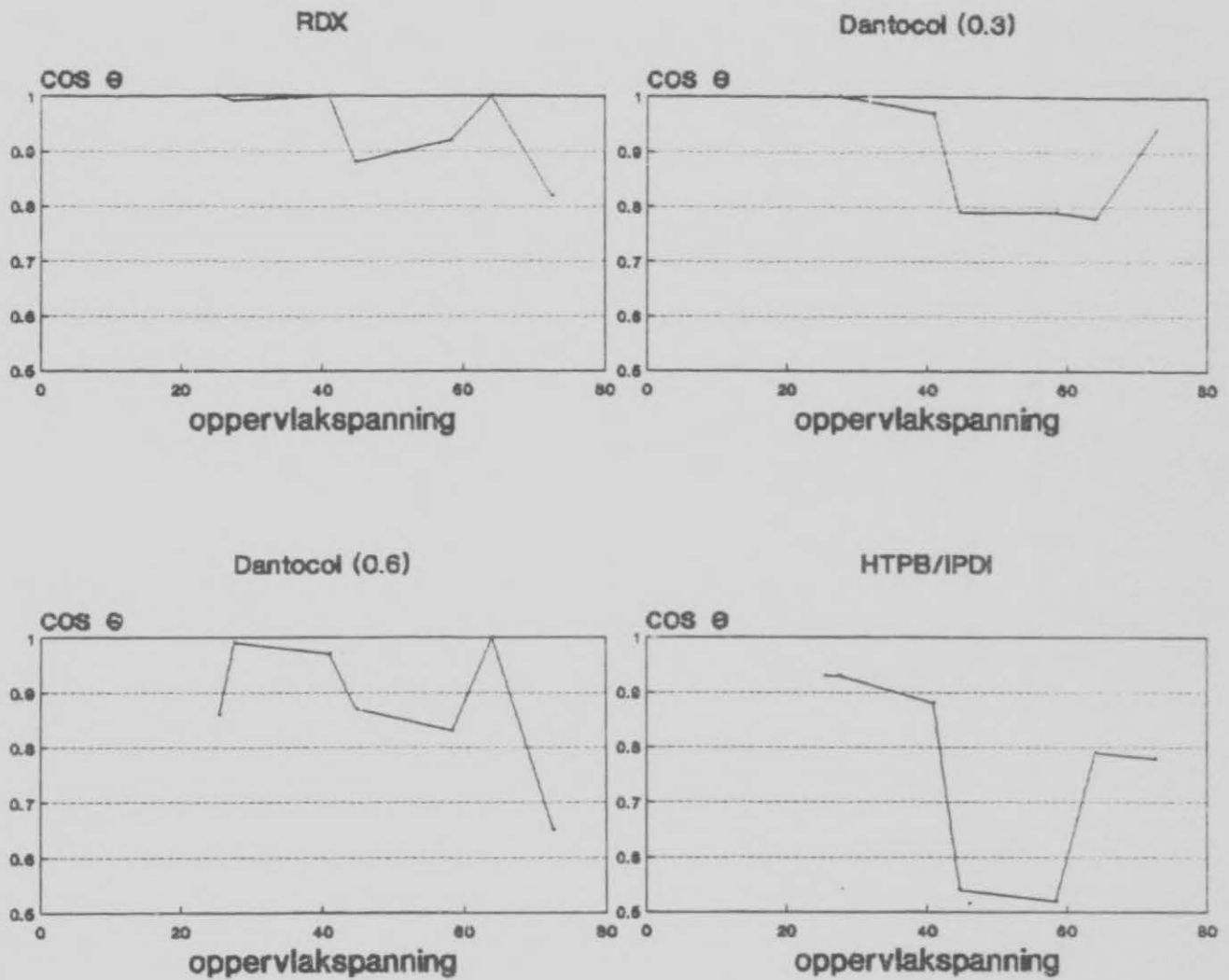


FIGUUR 39 :  $\cos \theta_{ads}$  VS OPPERVLAKSPANNING VIR RDX, KR 12, LICA 12 EN TMSPM

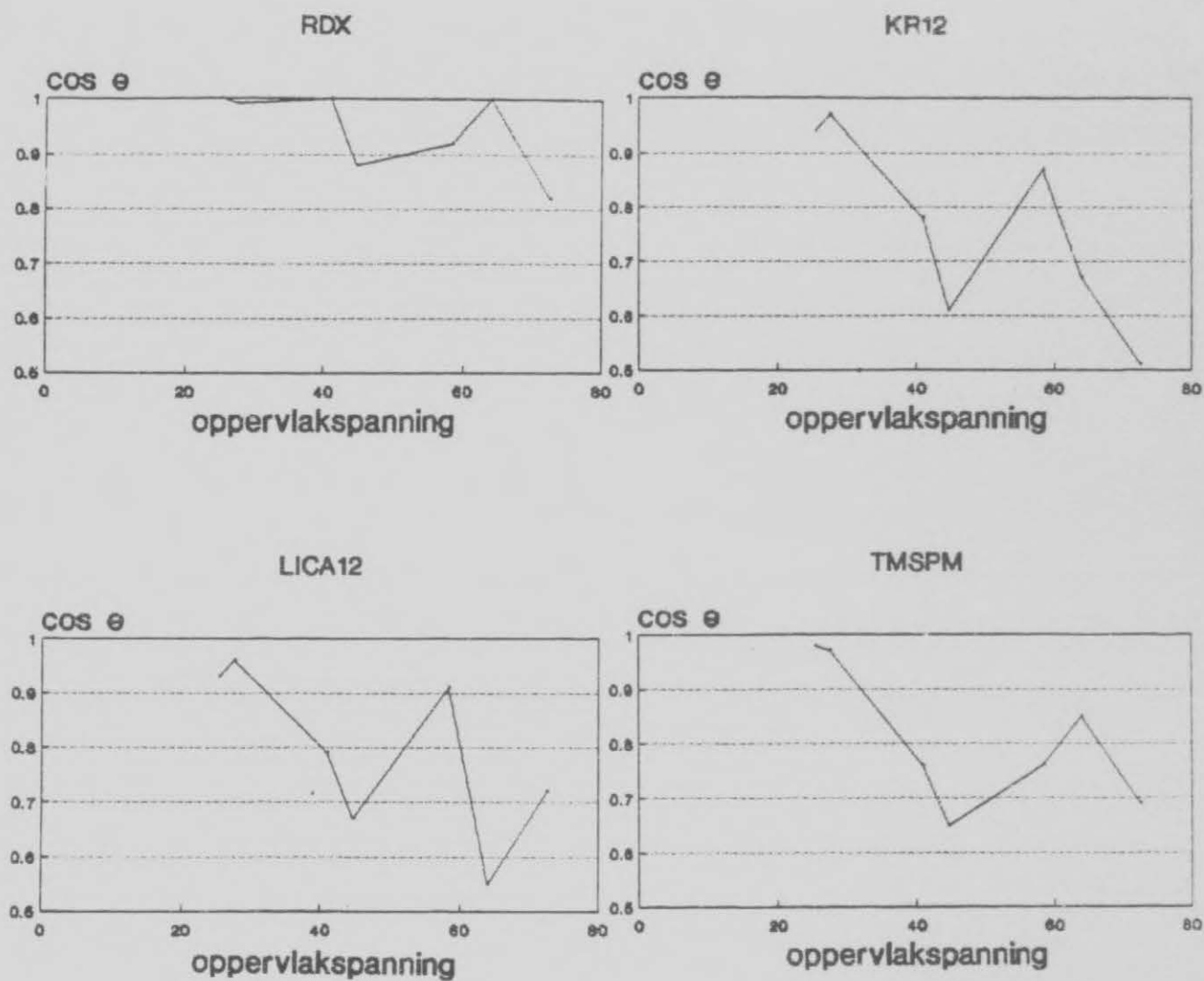




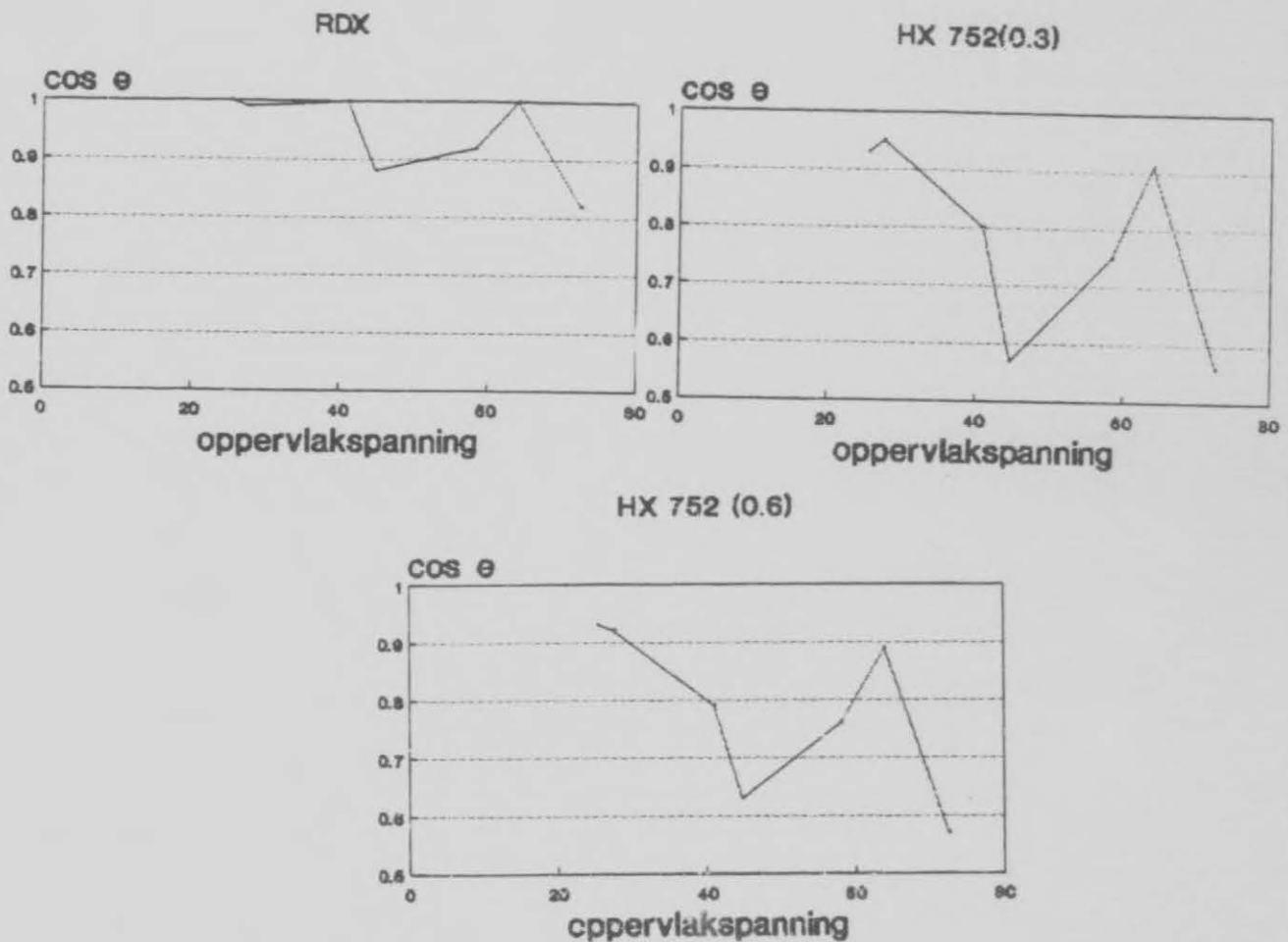
FIGUUR 40 :  $\cos \theta_{ads}$  VS OPPERVLAKSPANNING VIR RDX, HX-752 (0.3) EN HX-752 (0.6)



FIGUUR 41 :  $\cos \theta_{des}$  VS OPPERVLAKSPANNING VIR RDX DANTOCOL (0.3), DANTOCOL (0.6) EN HTPB/IPDI



FIGUUR 42 :  $\cos \theta_{des}$  VS OPPERVLAKSPANNING VIR RDX, KR 12, LICA 12 EN TMPSM



FIGUUR 43 :  $\cos \theta_{des}$  VS OPPERVLAKSPANNING VIR RDX, HX-752 (0.3) EN HX-752 (0.6)

Wat die adsorpsiehoeke betref is daar ook in hierdie geval geen goeie vergelyk tussen die van RDX en die verskillende samestellings nie. Die desorpsiehoek grafieke van die Dantocol samestellings stem besonder goed met die van RDX ooreen. Die ooreenkomste tussen die binder samestellings met soortgelyke eienskappe is duidelik uit die grafieke waarneembaar.

## 4.6 FOURIER TRANSFORMASIE INFRAROOI SPEKTROSKOPIE (FTIR) ONDERSOEK

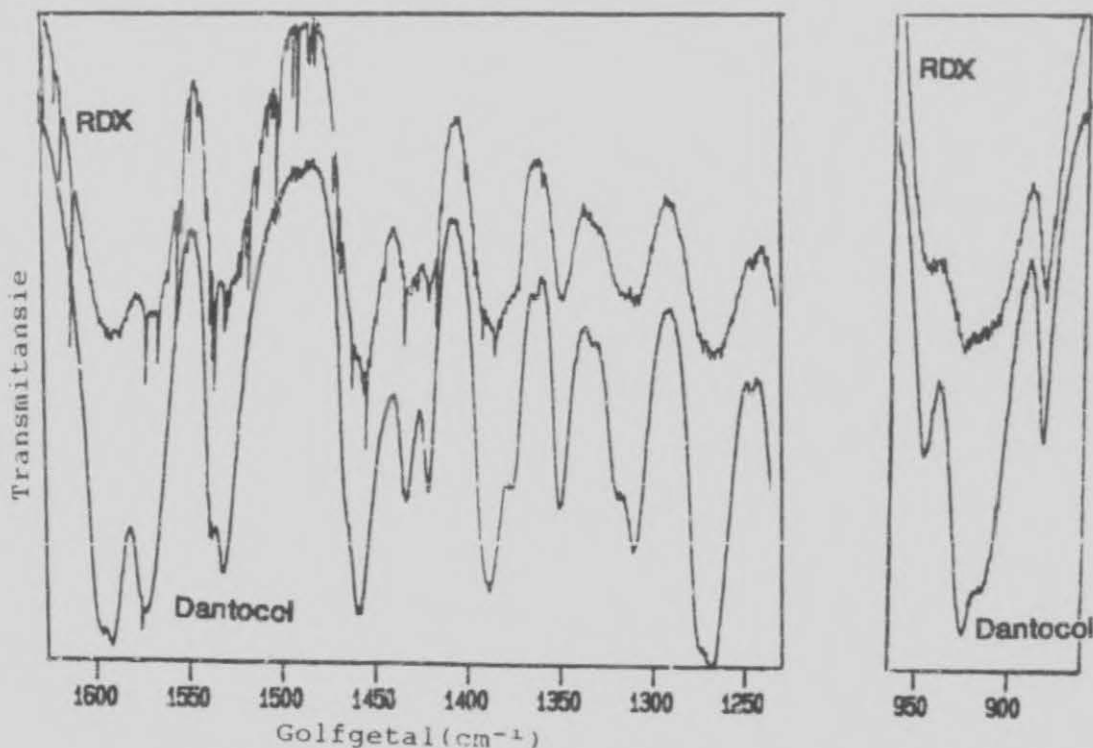
### 4.6.1 Eksperimenteel

'n Perkin Elmer Model 1700-FTIR spektrometer is vir die ondersoek gebruik. 'n Resolusie van  $0.5\text{cm}^{-1}$  is deurgaans gebruik. Metings is gedoen op RDX, die verskillende bindmiddels en mengsels van RDX en die verskillende bindmiddels.

Die RDX/bindmiddels is in 'n 1:1-verhouding vermeng en die mengsels is voor die metings vir 72h by 'n temperatuur van  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehou. Die verskillende monsters is met Nujol vermeng en vir die metings is die materiaal tussen twee KBr-vensters saamgepers.

### 4.6.2 Resultate

Die karakteristieke pieke van RDX is die by  $1592\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$  asimmetriese rekvibrasie),  $1268.3\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$  simmetriese rekvibrasie) en  $924.8\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$  buigvibrasie in simmetriese trinitro verbindings). In Figuur 44 word die 3 pieke soos dit verkry is vir RDX en RDX/Dantocol getoon.



FIGUUR 44 : FTIR - SPEKTRA VAN RDX EN RDX/DANTOCOL



Daar word verskuiwings in die frekwensies van die pieke waargeneem, wat dui op 'n interaksie tussen RDX en Dantocol. In Tabel 24 word die verskuiwings van die drie pieke in die spektra van die RDX/bindmiddel kombinasies getoon.

**TABEL 24 : DIE VERSKUIWINGS IN DIE FREKWENSIE ( $\text{cm}^{-1}$ ) VAN DIE KARAKTERISTIEKE PIEKE VAN RDX**

SAMESTELLING	VERSKUIWING VAN PIEK ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	1592.0	1268.3	924.8
RDX/Dantocol	3.8	1.5	0.3
RDX/HX-752	0.0	0.2	0.0
RDX/KR 12	1.1	0.2	1.5
RDX/Lica 12	0.0	0.3	1.0
RDX/TMSPM	-1.5	-7.6	-20.3

In Tabel 25 word die verskuiwing in die frekwensies van die karakteristieke pieke van die bindmiddels in die teenwoordigheid van RDX getoon.

**TABEL 25 : VERSKUIWING IN DIE FREKWENSIE VAN PIEKE VAN DIE BINDMIDDELS**

BINDMIDDEL	FREKWENSIE $\text{cm}^{-1}$	VERSKUIWING $\text{cm}^{-1}$	TOEDELING
Dantocol	1703.8 1123.0	3.5 -1.0	Amied(CO) $\text{CH}_2\text{OH}^a$
HX-752	1675.3 1406.0	0.2 -0.5	C=O Imienring
KR 12	1029.3	8.5	PO <sup>b</sup>
Lica 12	1033.0	6.8	PO <sup>b</sup>
TMSPM	1721.3	-0.3	ester

a Breë piek

b Breë piek, met oorvleueling van 'n RDX-piek

#### 4.6.3 Bespreking

Die verandering in die sterkte van 'n binding (of die mate van interaksie) word gewoonlik met die grootte van die frekwensie-skuif assosieer. Daar word egter in die literatuur gewaarsku dat die afleiding nie altyd geldig is nie. Indien die kriteria wel op bogenoemde resultate van toepassing gemaak word, moet daar 'n relatief sterk interaksie tussen RDX en TMSPM te wees. Die resultate van die ander toetse toon egter dat TMSPM 'n negatiewe invloed op die eienskappe van die PBX het.

In die geval van TMSPM word 'n verlaging in die frekwensies van die RDX-pieke verkry, terwyl in al die ander gevalle 'n verskuiwing na hoër frekwensies verkry word. In die geval van TMSPM word die NO<sub>2</sub>-binding verswak en tree RDX as elektrondonor (basis) op. In al die ander gevalle word die NO<sub>2</sub>-binding versterk (hoër elektrondigtheid) en tree die RDX as elektronakseptor op. Die verskuiwings is egter deurgaans baie klein.

Die spektrum van Dantocol toon 'n positiewe skuif vir die karbonielgroep en 'n negatiewe skuif vir die CH<sub>2</sub>OH-groep. Die karbonielgroep tree dus ook as 'n elektronakseptor op en dit impliseer dat daar nie assosiasie tussen die nitrogroep van RDX en die karbonielgroep van Dantocol is nie. Die karbonielgroep kan moontlik assosieer met die CH<sub>2</sub>-groep van RDX. Daar is 'n verskuiwing van die frekwensie van die piek en wel na 'n laer frekwensie. Daar is egter oorvleueling van pieke in die gebied en die verskuiwing kan nie spesifiek aan die CH<sub>2</sub>-groep van RDX toegeken word nie. Die negatiewe skuif van die CH<sub>2</sub>OH-frekwensie van Dantocol dui ontlik op 'n waterstofbinding tussen die nitrogroep en die OH-groep.

'n Klein verskuiwing in die frekwensie van die karbonielgroep van HX-752 word waargeneem. Dieselfde redenasie as vir Dantocol geld ook in hierdie geval. Die negatiewe skuif van die frekwensie van die imienring kan dui op 'n waterstofbinding tussen die stikstof en die nitrogroep.

Daar is baie oorvleueling tussen die pieke van RDX en die titanaatverbinding, wat sinvolle afleidings bemoeilik. Die >P=O-piek is relatief breed en daar is oorvleueling met 'n RDX-piek in die gebied. Op grond van literatuurverwysings, word aanvaar dat die groep net soos die karbonielgroep sal optree.

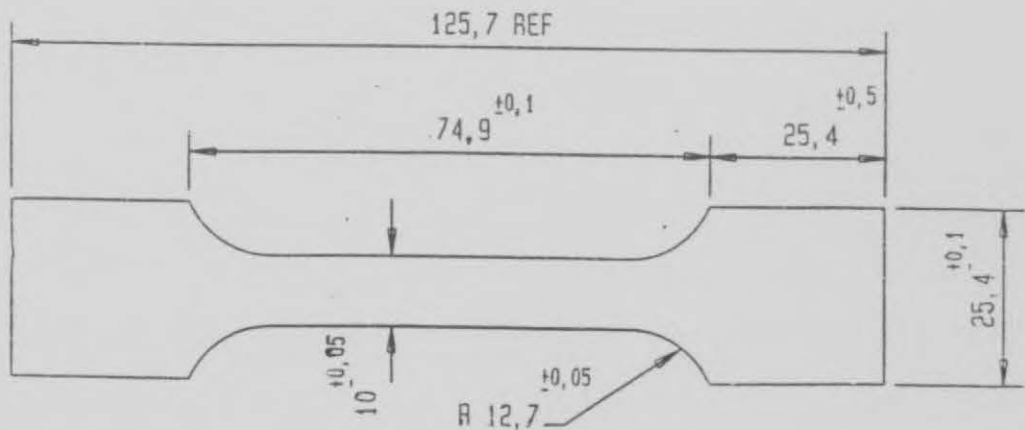
Die ondersoek bewys dat daar wel waterstof of suur/basis interaksies tussen RDX en die verskillende bindmiddels plaasvind. Die tegniek kan egter nie gebruik word om die potensiele effektiwiteit van bindmiddels te bepaal nie en moet slegs as 'n informatiewe toets beskou word.

#### 4.7 METINGS VAN MEGANIESE EIENSKAPPE

Nielsen se teorie (paragraaf 3.6) maak - op grond van sekere verbande tussen die eienskappe (trekspanning en verlenging) van die onge vulde en gevulde bindersisteem - voorspellings rakende die hegting tussen die vulstof en die binder. Net so maak Markin op grond van Poissonverhouding resultate voorspellings oor die hegting.

Beide die teorieë is toegepas om voorspellings/afleidings oor die effektiwiteit van die verskillende bindmiddels te maak. Voorts is die standaard meganiese eienskappe van die verskillende PBX-samestellings met mekaar vergelyk. Hori se makrokristal/binder-kombinasie eksperiment is ook, met sekere aanpassings, gedoen.

'n Instron Universal toetsapparaat is vir die metings gebruik. Die toetsmonster (ASTM standaard monster, sogenaamde hondebeen) wat deurgaans gebruik is word in Figuur 45 getoon.



FIGUUR 45 : TOETSMONSTER VIR MEGANIESE STERKTE ANALISE

### 7.1 Meganiese eienskappe van die ongevulde sisteme

Die verskillende samestellings is vervaardig deur die komponente vir 30 minute onder vakuum en teen 60 °C te vermeng. Dit is onder vakuum in doelgeskikte hondebeenvormige gietvorms gegiet, waarna dit vir 7 dae aan 'n temperatuur van 60 °C onderwerp is. Die verharde produkte is vervolgens uit die gietvorms verwyder en aan die meganiese sterkte toetse onderwerp. Twee mengsels van elke samestelling is vervaardig en 5 monsters per mengsel is getoets.

In Tabel 26 word die gemiddelde van die breektreksterkte ( $\sigma_b$ ) en die breekverlenging ( $\epsilon_b$ ) van die verskillende samestellings getoon.

**TABEL 26 : MEGANIESE EIENSKAPPE VAN DIE ONGEVULDE BINDERSISTEME**

SAMESTELLING	BREEKTRKSTERKTE (MPa)	BREEKVERLENGING (%)
HTPB/IPDI	0.598	283
Dantocol(0.3)	0.563	420
Dantocol(0.6)	0.502	381
Hx-752(0.3)	0.542	272
Hx-752(0.6)	0.542	301
KR 12	0.468	267
Lica 12	0.655	220
TMSPM	0.597	372

Uit Tabel 26 is dit duidelik dat daar relatief groot verskille in die eienskappe van die verskillende samestellings is. Die moontlikheid dat die verskille aan 'n verskil in kruisbindingsdigtheid toegeskryf kan word, is ondersoek deurdat sweltoetse op die samestellings gedoen is. Die resultate van die sweltoetse verskyn in Tabel 27.

Die swelverhouding is gemeet deur 'n monster (20 x 9 x 5 mm) vir 24h in 20 g Dimetielformamied (DMF) te plaas. Die monster is verwyder en vir 'n verdere 24h in vars DMF geplaas. Die aanvanklike lengte ( $l_0$ ) en die lengte na swelling ( $l$ ) is gebruik om die swelverhouding  $(l/l_0)^3$  te bereken.



TABEL 27 : SWELVERHOUDING VAN DIE VERSKILLENDSE SAMESTELLINGS

SAMESTELLING	SWELVERHOUDING
HTPB/IPDI	1.171
Dantocol(0.3)	1.175
Dantocol(0.6)	1.178
HX-752(0.3)	1.170
HX-752(0.6)	1.170
KR 12	1.177
Lica 12	1.179
TMSPM	1.173

Die resultate toon dat die swelverhouding relatief goed ooreenstem en die waarskynlikheid dat die verskille in die meganiese eienskappe aan kruisbindingsdigtheidverskille toegeskryf kan word blyk skraal te wees.

#### 4.7.2 Meganiese eienskappe van die verskillende PBX-samestellings

PBX-samestellings met 70 % (massa) RDX-inhoud is volgens die standaard metodes, dit wil sê vakuumvermenging en -giëting, vervaardig. Die PBX-samestellings is in vierkantige giëtvorms (100x100x30 mm) gegië en vir 7 dae teen 60 °C verhard. Die PBX-blokke is daarna met 'n spesiale bandsaag in kleiner stroke (100x5x30 mm) gesaag. Die hondebene is voorts met 'n guillotine uit die stroke gedruk.

Die meganiese eienskappe van die verskillende formulerings word in Tabel 28 getoon. Die resultaat is die gemiddeldes van die resultate van die twee mengsels en 5 analyses per mengsel.

TABEL 28 : MEGANIESE EIENSKAPPE VAN DIE PBX-SAMESTELLINGS

BINDMIDDEL IN SAMESTELLING	$\sigma_{maks}$ (MPa)	$\sigma_{breek}$	$\epsilon_{maks}$ %	$\epsilon_{breek}$
-	0.4053	0.3540	14.09	22.63
Dantocol (0.3 %)	0.5074	0.4546	35.42	41.76
Dantocol (0.6 %)	0.4592	0.4140	53.42	64.68
HX-752 (0.3 %)	0.4519	0.4033	19.34	26.44
HX-752 (0.6 %)	0.4445	0.3922	20.08	27.95
KR 12 (0.3 %)	0.4029	0.3616	13.00	19.93
Lica 12 (0.3 %)	0.4198	0.3726	12.14	19.02
TMSPM (0.3 %)	0.3335	0.2959	18.56	27.35



Treksterkte word deurgaans as 'n belangrike kriterium in die beoordeling van 'n PBX-samestelling beskou en dit word gewoonlik in die spesifikasie van sodanige samestellings vervat. Dit blyk dus uit die resultate dat, in vergelyking met die HTPB/IPDI gebaseerde samestelling, slegs Dantocol en HX-752 'n definitiewe positiewe invloed op die meganiese eienskappe van die PBX het.

#### 4.7.3 Die beoordeling van die bindmiddels aan die hand van Nielsen se teorie.

Indien Nielsen se teorie op bogenoemde resultate toegepas word, word die resultate soos in Tabel 29 en 30 rapporteer, verkry.

**TABEL 29 : TOEPASSING VAN DIE PERFЕКTE ADHESIE VERGELYKING VAN NIELSEN<sup>a</sup>**

BINDMIDDEL IN SAMESTELLING	$\epsilon_{rel}$ <sup>a</sup>	$1 - v_f^{1/3}$ <sup>b</sup>	VERSKIL
-	0.079	0.174	0.095
Dantocol (0.3 %)	0.099	0.174	0.075
Dantocol (0.6 %)	0.169	0.174	0.005
HX-752 (0.3 %)	0.097	0.174	0.077
HX-752 (0.6 %)	0.093	0.174	0.081
KR 12 (0.3 %)	0.075	0.174	0.099
Lica 12 (0.3 %)	0.086	0.174	0.088
TMSPM (0.3 %)	0.074	0.174	0.100

<sup>a</sup>)  $\epsilon_{rel} = \epsilon_B(\text{ge vul}) / \epsilon_B(\text{ongevul}) = 1 - v_f^{1/3}$

<sup>b</sup>) 70 % (massa/massa) RDX = 56 % (volume/volume)

Die verskil tussen die twee waardes is besonder klein vir die Dantocol (0.6 %) -samestelling en dit moet, op grond van die teorie, beoordeel word as 'n samestelling waarin daar goeie hegting tussen binder en vaste stof bestaan. Die verskille tussen die waardes vir die ander samestellings is egter ook relatief klein. Indien die grootte van die verskil egter as absolute maatstaf van hegting beskou word, word die volgende volgorde van effektiwiteit as hegtingsmiddel voorspel.

Dantocol (0.6 %) > Dantocol (0.3 %) > HX-752 (0.3 %) > HX-752 (0.6 %) > Lica 12 > HTPB/IPDI > KR 12 > TMSPM

Behalwe vir die omgekeerde beoordeling van die Dantocol-samestellings, stem die resultate presies ooreen met die resultate van die standaard- meganiese sterkte- meting toets.

**TABEL 30 : TOEPASSING VAN DIE "GEEN ADHESIE" VERGELYKING VAN NIELSEN<sup>a</sup>**

BINDMIDDEL IN SAMESTELLING	$\sigma_{rel}^a$	$(1-V_f)^{2/3}$	S
-	0.592	0.321	1.84
Dantocol (0.3 %)	0.807	0.321	2.52
Dantocol (0.6 %)	0.825	0.321	2.57
HX-752 (0.3 %)	0.744	0.321	2.32
HX-752 (0.6 %)	0.724	0.321	2.26
KR 12 (0.3 %)	0.772	0.321	2.41
Lica 12 (0.3 %)	0.569	0.321	1.77
TMSPM (0.3 %)	0.496	0.321	1.54

$$a) \sigma_{rel} = (1-V_f)^{2/3} S$$

Die teorie postuleer dat in die geval van absoluut swak adhesie die spanningskonsentrasiewaarde (S), 'n waarde van 1.0 sal hê. Al die samestellings gee egter 'n waarde van groter as een. Dit impliseer dat daar in al die gevalle goeie adhesie bestaan en dat die vergelyking nie toepasbaar is nie.

#### 4.7.4 Beoordeling van die bindmiddels aan die hand van Markin se Poissonverhouding teorie

Die teorie vereis dat relatief lae vaste stof inhoud samestellings evalueer word. PBX-samestellings met 'n volume-inhoud van 27 % is vir die doel vervaardig. Daar is egter baie probleme met sedimentasie, weens die lae vaste stof inhoud, ondervind. Verskeie mengsels van elke samestelling is vervaardig en uiteindelik is slegs die samestellings waarvan ten minste 4 bruikbare monsters beskikbaar was, getoets.

Die standaard ASTM metode<sup>44</sup> vir die bepaling van Poissonverhouding is gebruik. Twee paar ekstensiometers - een paar vir die meting van die aksiale spanning en die ander vir die transversale spanning - is gebruik.

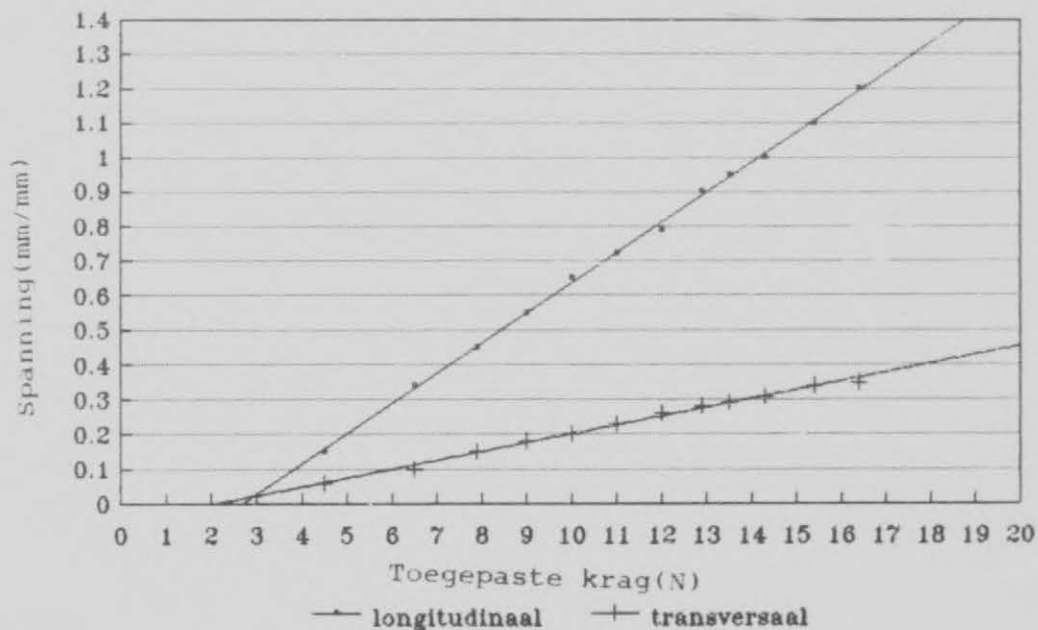
Vir die berekening van die Poissonverhouding is:

1. die gemiddelde van die longitudinale spanning,  $\epsilon_l$ , en die gemiddelde van transversale spanning,  $\epsilon_t$ , teenoor die toegepaste krag geplot.
2. 'n reguitlyn deur elke stel punte getrek en
3. die hellings  $d\epsilon_l/dP$  en  $d\epsilon_t/dP$  bereken.

Die Poissonverhouding is soos volg bereken:

$$\mu = (d\epsilon_t/dP) / (d\epsilon_l/dP)$$

In Figuur 46 word die relevante grafiek van die Dantocol (0.3 %) gebaseerde PBX getoon.



FIGUUR 46 : GRAFIEK VAN DIE GEMIDDELDE SPANNINGS VS TOEGEPASTE KRAG VIR DANTOCOL (0.3 %) GEBASEERDE PBX

In Tabel 31 word die Poissonverhoudings van die verskillende binder en PBX-samestellings getoon.

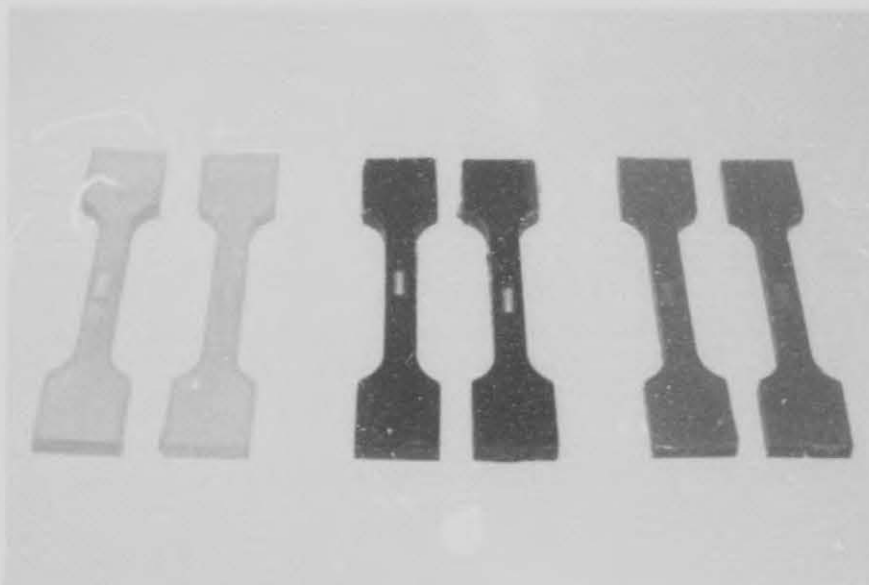
**TABEL 31 : POISSONVERHOUDINGS VAN DIE VERSKILLENDIGE SAMESTELLINGS**

BINDMIDDEL IN SAMESTELLING	POISSONVERHOUDING PBX
-	0.350
Dantocol (0.3 %)	0.234
HX-752 (0.3 %)	0.280
TMSPM	0.421

Aldus Markin se teorie impliseer relatief laer waardes beter adhesie tussen binder en vulstof. Die resultate impliseer dus dat beide Dantocol en HX-752 'n positiewe invloed op die hegtingseienskappe van die bindersisteem het, terwyl TMSPM 'n nadelige invloed daarop het.

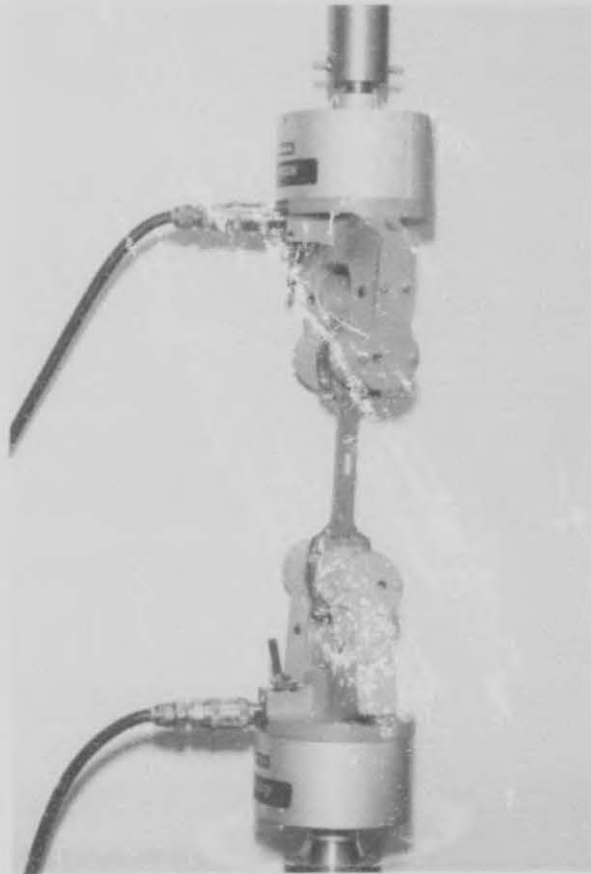
#### 4.7.6 Beoordeling van die bindmiddels aan die hand van Hori se mikrokristal tegniek

Hori se metode (3.10) berus op die gebruik van 'n relatief groot vaste stof kristal as hegtingspunt. Weens probleme met die kweek van geskikte groot RDX kristalle, is Hori se metode gewysig. Figuur 47 toon 'n foto van die toetsmonster wat gebruik is. Die standaard ASTM-toetsmonster is gebruik, maar in die geval is 'n RDX pastil - wat na die gietproses in posisie geplaas is - in die verharde bindersamestelling ingebed.



**FIGUUR 47 : TOETSMONSTER VIR DIE AANGEPASTE HORI-TOETS**

'n Standaard treksterkte toets, behalwe dat teen 'n baie lae tempo (5 mm/min vs standaard van 50 mm/min) getrek is, is op die monsters uitgevoer. Die lae trekspoed was nodig ten einde die punt van breking akkuraat te kon noteer. In Figuur 48 word die toetsopstelling getoon. In Figuur 49 word 'n foto getoon van 'n monster waar die ontnatting by die intervlak op 'n gevorderde stadium is.



FIGUUR 48 : TOETSOPSTELLING VIR DIE HORI TOETS

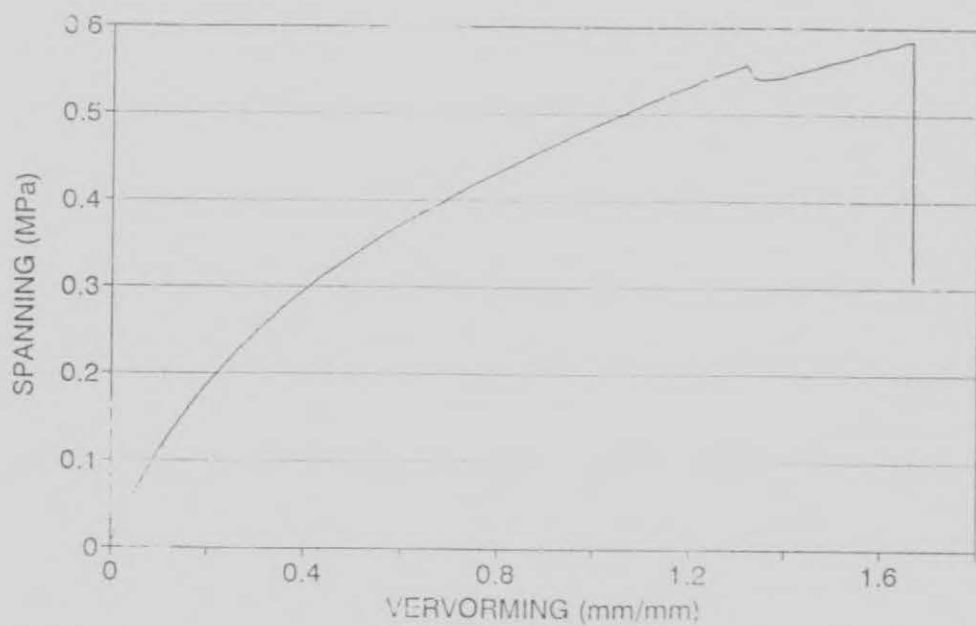




FIGUUR 49 : TOETSMONSTER NA ONTNATTING

Uit die foto is dit duidelik dat skeuring eerste by die intervlak plaasvind.

In Figuur 50 is 'n rekenaaruitdruk van die krag vs verplasing kurwe van sodanige toets. Die punt van ontnatting word duidelik uitgewys.



FIGUUR 50 : GRAFIEK VAN KRAAG VS VERPLASING (HORI-TOETS)

Die resultate van die ondersoek word in Tabel 32 rapporteer.

TABEL 32 : TOETSRESULTATE VAN HORI-TOETS

BINDMIDDEL IN SAMESTELLING	TREKSTERKTE BY MAKSIMUM KRAG MPa
Dantocol (0.3 %)	1.044
HX-752 (0.3 %)	1.155
Lica 12 (0.3 %)	0.756
KR 12 (0.3 %)	0.749
TMSPM (0.3 %)	0.609

Hierdie toets toon, soos al die ander meganiese eienskap gebaseerde toetse, relatief goeie resultate vir HX-752 en Dantocol en daarteenoor swak resultate vir TMSPM.

## HOOFSTUK 5

### GEVOLTREKKINGS

Die doelstelling van die ondersoek was:

- die identifisering van potensieel geskikte bindmiddels, en
- die verkryging van tegnieke om die potensiaal van 'n bindmiddel effektief dog eenvoudig te bepaal.

Die twee aspekte sal voorts afsonderlik bespreek word.

#### 5.1 IDENTIFISERING VAN 'N GESKIKTE BINDMIDDEL

Daar word gestreef na skadevrye en skadebestande energetiese materiale. Die eerste aspek is hoofsaaklik prosesafhanklik en word beïnvloed deur werkspraktyk en die suiwerheid van die grondstowwe. Wat werkspraktyk betref, vereis die gebruik van 'n HTPD/IPDI bindersisteem 'n humiditeitsbeheerde werksomgewing, akkurate meting en goeie vakuumeriewe op die prosestoerusting. Daar is dan ook gestreef om tydens hierdie ondersoek aan die voorwaardes te voldoen en daardeur die invloed wat swak werkspraktyk op die eienskappe van die produkte mag hê, te elimineer. Net so is ook, ten einde enige sekondêre reaksies van die isosianate te voorkom, van suiwer water-vrye grondstowwe gebruik gemaak.

Die skadebestandheid van die produkte is hoofsaaklik afhanklik van die mate van interaksie en dus die hegting tussen die vulstof en die bindersisteem. Die enigste meetbare maatstaf om die potensieële skadebestandheid te bepaal is die meganiese eienskappe van die samestelling, soos bepaal met standaard Instron trektoets. Daar bestaan egter nie 'n riglyn waarvolgens die mate van skadebestandheid aan 'n spesifieke kwantitatiewe treksterkte-waarde gekoppel kan word nie. Daar word dus slegs gestreef na maksimum treksterkte, wat dan ook in die ondersoek as die kriterium geneem is.

Op grond van die treksterkte-waardes (Tabel 28, Hoofstuk 4) word die effektiwiteit van die bindmiddels om skadebestandheid te bevorder as volg in terme van belangrikheid gerangskik:

Dantocol (0.3) > Dantocol (0.6) > HX-752 (0.3) > HX-752 (0.6) >  
Lica 12 > KR 12 > TMSPM.

Op grond van die resultate blyk slegs Dantocol en HX-752 werklik effektief te wees, aangesien die ander bindmiddels se resultate nie drasties beter is nie. In die geval van TMSPM en KR12 is dit selfs swakker as die van die "skoon" HTPB/IPDI-samestelling. Aangesien HX-752 nêrens in die literatuur beskryf word as 'n potensiële bindmiddel vir RDX nie en ook nie vir sodanige aanwending evalueer is nie, is sy prestasie verrassend.

Aangesien slegs gekonsentreer is op die effektiwiteit van die bindmiddels om die meganiese eienskappe te verbeter en proses hulpmiddels, soos byvoorbeeld die plastiseerder, nie in die samestellings geïnkorporeer is nie, asook van 'n relatief lae vastestofinhoud gebruik gemaak is, sal voorts gekyk moet word na die invloed van die bindmiddels op die viskositeit by hoër vastestofinhoud en of dit nodig is om 'n plastiseerder in kombinasie daarmee te gebruik.

Dantocol (0.3) moet egter op hierdie stadium, op grond van die meganiese sterkte resultate, as die mees doelgeskikte bindmiddel vir RDX in 'n HTPB/IPDI bindersisteem beskou word. Die relatief goeie resultaat wat met Dantocol verkry is, bevestig dan ook literatuur bevindinge in die verband.

## 5.2 DIE BEOORDELING VAN DIE EVALUERINGS-TEGNIKE

Ooreenkomstig die doelstelling moet 'n evaluering of toetstegniek enersyds effektief/doeltreffend wees, maar andersyds ook eenvoudig om uit te voer, koste-effektief en veral ook tydbesparend wees. Dit sal dus sinvol wees om die verskillende tegnieke aan die hand van die kriteria te evalueer.

Drie van die tegnieke naamlik die van Kaelble, Penn en Zisman berus op oppervlak analyses dit wil sê kontakhoekmetings. Die berekening van intervlakspanning en werk van adhesie is ook van die data afhanklik. Al die ander toetse wat evalueer is, behalwe die FTIR-metingtoets, berus op fisiese trektoetsmetings. Die verskillende tegnieke sal voorts afsonderlik bespreek word.

### 5.2.1 Oppervlak analise toetse

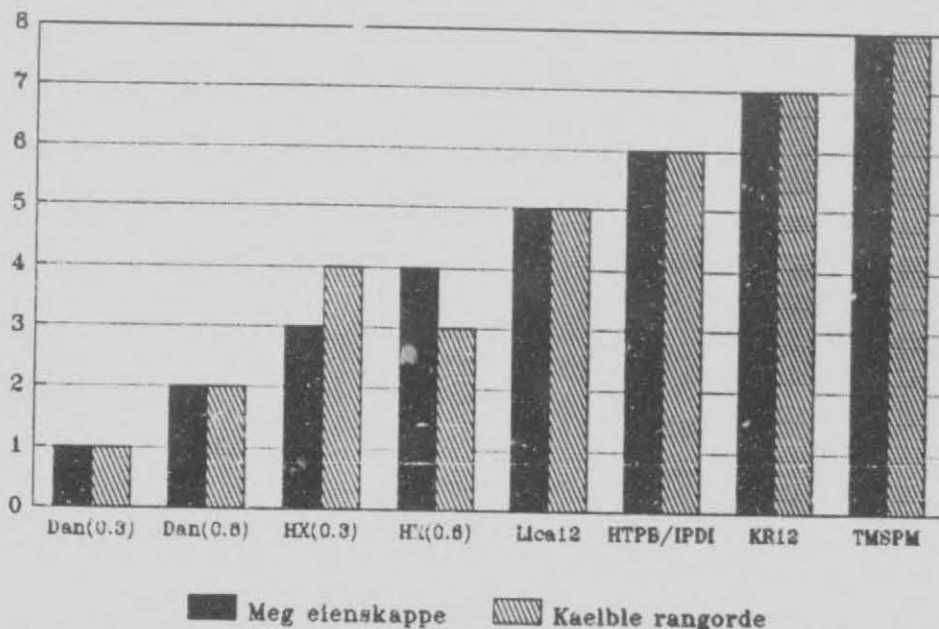
Al drie die bogenoemde metodes maak van dieselfde meetmetode en dieselfde basiese data gebruik. Die verskil tussen die metodes kom by die verwerking, toepassing of interpretasie van die data na vore.

Die meettegniek as sodanig is relatief eenvoudig, gebruikersvriendelik en vinnig. Die DKH apparaat gee goeie herhaalbare waardes, maar is tog ook baie sensitief vir die geringste onsuiverheid in 'n monster. Swak monstervoorbereiding word duidelik in die resultaat weerspieël.

#### 5.2.1.1 Kaelble se oppervlak energie analise metode

Kaelble se energie analise berekeninge is uitgevoer op die adsorpsie, desorpsie en 'n gemiddelde kontakhoek. Die berekeninge met die verskillende hoeke het drasties verskillende voorspellings ten opsigte van die relatiewe effektiwiteit van die verskillende bindmiddels gelewer (Hoofstuk 4, Paragraaf 4.3.3).

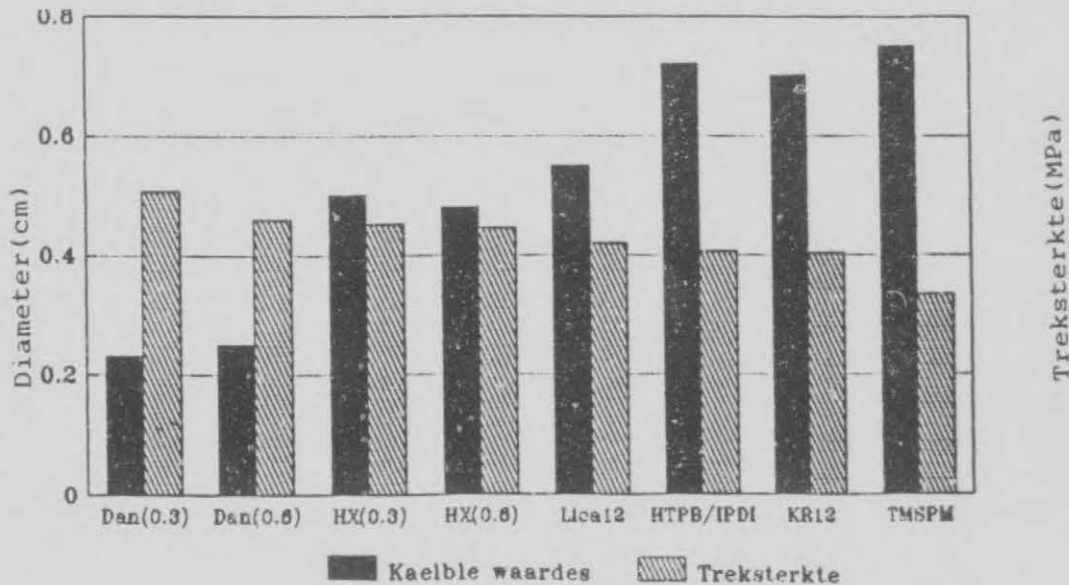
Die desorpsie kontakhoek se voorspelling, wat rangorde van effektiwiteit betref, blyk egter uitstekend te korreleer met die meganiese eienskappe resultate. In Figuur 51 word hierdie ooreenkoms



FIGUUR 51 : VOORSPELDE EFFEKTIVITEITSRANGORDE VOLGENS KAELEBLE METODE, SOOS VERKRY MET DESORPSIE KONTAKHOEKE IN VERGELYKING MET DIE VERKREË MEGANIESE STERKTE RANGORDE



Geen absolute verband tussen die meganiese eienskappe se waardes en die Kaelble metode se kwantitatiewe waardes (die radius van die sirkel tussen die punt van RDX en die bindmiddel in  $\alpha$  vs  $\beta$  grafiek) bestaan egter nie. Daar bestaan egter 'n kwalitatiewe verband en word in Figuur 52 uitgebeeld.



FIGUUR 52 : 'N VERGELYK VAN DIE ABSOLUTE WAARDES VAN DIE KAELEBLE METODE VIR DIE DESORPSIEHOEK MET DIE MEGANIESE EIENSKAPPE WAARDES

Die metode blyk dus geskik te wees om 'n relatiewe aanduiding van die potensiele effektiwiteit van 'n komponent te kry. Dit kan dus effektief as 'n eerste eliminasietoets, wanneer die evaluering van 'n verskeidenheid van komponente ter sprake is, gebruik word.

#### 5.2.2 Zisman se kritieke oppervlakspanning

Die resultate is moeilik interpreteerbaar en geen korrelasie tussen dit en die meganiese sterkte resultate bestaan nie. Die tegniek maak ook slegs van lae oppervlakspanning, nie-polêre probe vloeistowwe gebruik wat 'n verdere vraagteken oor die effektiwiteit van die tegniek plaas.

#### 5.2.3 Penn-metode

Die metode beoordeel die interaksie-potensiaal tussen substrate op grond van die mate van visuele ooreenkomstige tussen die oppervlak eienskap "spektra" daarvan. Die metode het in hierdie ondersoek nie

bruikbare resultate gelewer nie. Die ooreenkomste tussen die spektra van die verskillende samestellings en RDX was beperk tot enkele balke en geen globale ooreenkomste is waargeneem nie. Goeie ooreenkomste tussen die spektra van samestellings met soortgelyke eienskappe, byvoorbeeld Lica 12 en KR 12, is wel verkry.

Aangesien met slegs die  $\cos \theta$ -waardes gewerk word en 'n gebied van slegs -1 tot 1 moontlik is, word relatiewe klein verskille in die kontakhoekwaardes, as slegs visueel na die spektra gekyk word, geaksentueer. Relatiewe klein verskille word dus oorbeklemtoon, wat tot moontlike voortydige eliminasië van 'n komponent aanleiding kan gee.

Geen rangorde beoordeling is met die metode moontlik nie en die afleiding oor die potensiele effektiwiteit van interaksie tussen komponente, is beperk tot 'n antwoord van "goed" of "sleg".

Die afskaling van die metode, deur apart na die adsorpsie en desorpsie kontakhoeke se "spektra" te kyk, het in die geval beter resultate gelewer. Die spektra vir die desorpsie kontakhoeke van die Dantocol-samestellings en RDX stem relatief goed ooreen en die HX-725-samestellings toon ook tendens-ooreenkomste met die van RDX.

Die resultaat bevestig dat die desorpsie kontakhoek die mees geskikte hoek is om in die oppervlak eienskap analise ondersoek te gebruik. Die afleiding wat uit die resultaat gemaak kan word, is egter ook beperk tot 'n antwoord van relatief "goed" of "sleg".

Die metode is eenvoudig, relatief goedkoop en die beperkte hoeveelheid berekeninge wat ter sprake is, maak die kanse vir sodanige foute baie min. 'n Antwoord word dus ook relatief vinnig gekry. Die negatiewe aspekte tel egter sterker. Dit blyk wel sinvol te wees om die tegniek as 'n aanvullende toets tot die Kaelble - metode, tydens 'n reeks vroeë eliminasië toetse, uit te voer.

#### 5.2.4 Werk van adhesie en intervlakspanning

Die twee berekeninge, uitgevoer met die desorpsiehoek, voorspel ook dat Dantocol die beste behoort te heg. Dit is egter waar die ooreenkomste tussen die rangorde volgens die berekeninge en die meganiese eienskappe resultate eindig.

Die standaard samestelling (HTPB/IPDI) toon relatief hoë potensiele effektiwiteit volgens die berekeninge. Dit is hoofsaaklik toeskryfbaar aan die relatief hoë polêre oppervlakspanning waarde van die samestelling. Die formules vir die berekeninge van intervlakspanning en werk van adhesie is sodanig dat 'n effens hoër oppervlakspanning waarde verder aksentueer word en 'n drastiese invloed op die finale antwoord kan hê.

Die berekeninge moet slegs as informatief beskou word en kan nie as 'n aanduider van die potensiele effektiwiteit van 'n samestelling of komponent beskou word nie.

#### 5.2.5 Meganiese sterkte toetse

Geeneen van die alternatiewe meganiese sterkte gebaseerde toetse blyk eenvoudiger, vinniger of goedkoper as die standaard treksterkte toets op die finale PBX-samestelling te wees nie. Die lae vulstofinhoud wat vir feitlik al die toetse vereis word is, weens die sedimentasie van die vulstof, moeilik haalbaar en 'n homogene monster kan nie altyd gewaarborg word nie.

Dit vereis ook - weens die hoë elastisiteit wat masjinerie bemoeilik - dat gietings direk in die hondebeenvormige gietvorms gemaak moet word. Dieselfde reël geld vir die voorbereiding van die onge vulde bindersisteme. Spesiale addisionele giettoerusting en operateur vaardigheid word vir die effektiewe uitvoering van die gietings vereis.

Die uitvoering van die Poissonverhoudingtoets as sodanig vereis, vooraf en tussen individuele toetse, heelwat voorbereidingswerk. Dit vereis ook, soos Nielsen se toetse, die verdere verwerking van data, alvorens 'n antwoord beskikbaar is.

Die toetsing slaag nie die kriterium van eenvoud en koste-effektiwiteit nie. Die resultate van die toetse stem deurgaans goed met die van die standaard toets ooreen en bevestig eintlik die resultaat van die standaard toets.

Die standaard toets is dus steeds die mees geskikte toets om die effektiwiteit van 'n komponent te meet. Dit behoort egter sinvol te wees om die Hori-toets, na verdere verfyning, aanvullend tot die



toets te doen. Die Hori-toets is die enigste toets wat direk die hegtingskrag tussen die binder en vulstof meet. Klein holtes, krake, die kristalgrootte en -verspreiding, kan 'n invloed op die meganiese eienskappe hê, maar dit speel nie 'n rol in die resultaat van die Hori-toets nie.

#### 5.2.6 FTIR-metings

Die werklike effektiewe en sinvolle benutting van die tegniek is afhanklik van spesialiskundigheid betreffende die interpretasie van infrarooi spektra. 'n Verdere probleem is die oorvleueling van sommige van die prominente pieke van die komponente, wat dit onmoontlik maak om sinvolle afleidings te maak.

Die mate van piekverskuiwing word deur sommige wetenskaplikes as 'n absolute maatstaf van die mate van interaksie beskou. Die benadering word weer deur ander kritiseer. Almal is dit egter eens dat 'n piekverskuiwing wel met een of ander vorm van interaksie geassosieer kan word.

Glohaal gesien kan die tegniek dus sinvol gebruik word om meer inligting oor die reaksiemeganisme te wete te kom. Dit kan egter nie gebruik word as 'n absolute maatstaf van die sterkte van die bindings en dus 'n eliminasië-toets nie.

## BRONNELYS

1. H P Richter et al. Shock sensitivity of damaged energetic materials. The Ninth Symposium (international) on Detonation p574 (1989)
2. A E Oberth en R S Breunner. Tear phenomena around solid inclusions in castable elastomers. Transactions of the Society of Rheology 9:2, p165 (1965)
3. S K Nema, P R Nair et al. The effect of oxidizer bonding agents on the low temperature properties of HTPB propellants. AIAA/SAE 13th Propulsion Conference (1977).
4. K Hasegawa, M Takizuka et al. Bonding agents for AP and Nitramine/HTPB composite propellants. AIAA/SAE/ASME 19th Joint Propulsion Conference (1983)
5. K Hori en A Iwana. Enhancement of Matrix/filler adhesion in HMX/AP/HTPB composite propellants. 18th Internasional Annual Conference of ICT (1987)
6. K Hori en A Iwana. On the adhesion of Hydroxyl - Terminated Polibutadiene fuel binder and Ammonium Perchlorate. Performance of bonding agent. Propellants, Explosives and Pyrotechnics 10, p176 (1985)
7. B W Bodman, MP Nevine et al. Hydrogen bonding of HMX and RDX to unesterified Hydroxyl groups in Nitrocellulose. Journal of Applied Polymer Science 20, p2607 (1976)
8. A Perrault, R Lavertu et al. High energy explosives or propellant composites. Canadian Patent 1084715 (1980)
9. K Hasegawa, M Takizuka et al. Curing mechanism of nitramine/HTPB. Kogyo Kayaku 42, p352 (1981); Chem Abstr 97 : 94907d
10. H C Allen. Bonding agents for nitramine in rocket propellants. US Patent 4389263 (1983)
11. J F Kincaid en R Reed. Bonding agents for HMX. US Patent 4350542 (1982)
12. W Selig. New adducts of 1,3,5 Trinitro 1,3,5 triazocyclohexane (RDX). Propellants, Explosives and Pyrotechnics 6, p1 (1981).
13. An Lu Leu. The effect of silane coupling agents on the improvement of the thermal stability and mechanical properties of HTPB/HMX composite systems. 21st International Annual Conference of ICT (1980)



14. S J Monte en G Sugerman. Solutions in ammunition technology using neoalkoxy titarate and neoalkoxy zirconate coupling agents. ADPA Annual meeting. Load Assembly and Packaging Section (1986)
15. S J Monte en G Sugerman. Compatibilization of organics with explosives, propellant and pyrotechnics using titanate coupling agents. ADPA anual meeting (1983)
16. S J Monte en G Sugerman. Ken-React Reference Manual -Titanate, Zirconate and Aluminate coupling agents (1987)
17. D H Kaelble. Rheology of adhesi: on. Journal of Macromolecular Science - Revs Macromol. Chem. 6(1), p85 (1971)
18. D H Kaelble. A relationship between the fracture mechanics and surface energetics failure criteria. Journal of Applied Polymer Science. 18, p1869 (1974)
19. D H Kaelble et al. Energy analysis of treated graphite fibers. Journal of Adhesion. 6, p239 (1974)
20. D H Kaelble et al. Interfacial bonding and environmental stability of polymer matrix composites. Journal of Adhesion. 6, p23 (1974)
21. T Smith. Surface energy and adhesion. Journal of Adhesion. 11, p243 (1980)
22. D H Kaelble. Physical Chemistry of Adhesion. Wiley-Interscience, New York (1971)
23. R Y Yee et al. Effects of surface interactions and mechanical properties of Plastic bonded explosives on explosive sensitivity. NWC TP6560 (1984)
24. R Y Yee et al. Effects of surface interactions and mechanical properties of Plastic bonded explosives on explosive sensitivity. Part 2. NWC TP6619 (1985)
25. R Y Yee. Surface properties of HMX crystal. 17th Jannaf Combustion Meeting (1980)
26. F M Fowkes. Acid-base interactions in polymer adhesion. Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces. Vol 2 (Edited by K L Mittom)
27. F M Fowkes et al. Acid-base complexes of polymers. Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition. 22, p547 (1984)

28. F M Fowkes en MA Mostafa. IEC Prod. R & D . 17 (1978)
29. R S Drago en G C Vogel. Journal of American Chemical Society. 93, p6014 (1971)
30. F M Fowkes. Spectral and Calorimetric determination of the interaction of solvents. Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials : Science and engineering. 51, p522 (1984)
31. F M Fowkes en D M McCarthy. Predicting enthalpies of interfacial bonding of polymers to reinforcing pigments. American Chemical Society. 24, p228 (1983)
32. Li Shengying et al. An investigation of interfacial interaction in PBX. 21st International Annual Conference of ICT (1990)
33. J S Batija et al. Determination fo the acid-base characteristics of RDX by means of inverse gas chromatography. 23th International Annual Conference of ICT (1992)
34. L S Penn en E R Bowler. A new approach to surface energy characterization adhesive performance prediction. Bron onbekend.
35. R L Bendure. Dynamic adhesion tension measurement. Journal of Colloid and Interface Science. 42(1), p137 (1973)
36. L E Nielsen. Simple theory of stress-strain properties of filled polymers. Journal of Applied Polymer Science. 10, p97 (1966)
37. P J Flory en J Ryhner Journal of Chemical Physics 11, p521 (1943)
38. G Kraus. Swelling of filler-reinforced vulcanizates. Journal of Applied Polymer Science. 7, p861 (1963)
39. K J Min. Structure property relationship of highly filled elastomeric composites as model solid propellants. 21st International Annual Conference of ICT (1980)
40. C Markin. Nonreinforcing filler-elastomer systems. II. Silane treated ammonium perchlorate in polybutadiene. Filler-elastomer systems. John Wiley & Sons, Inc (1974)
41. F R Schwarzl. On mechanical properties of unfilled and filled elastomers. Mechanics and chemistry of solid propellants. Proceedings of the Fourth Symposium of Naval Structural Mechanics. p503 (1965)

42. K Hori. Interfacial chemistry between AP and HTPB fuel binder. Kogyo Kayaku 48(2), p65 (1987)
43. Liu Yongliang. An investigation of interfacial interactions between RDX and polymer binders by FTIR Photoacoustic spectroscopy. Proceedings International Pyrotechnics Seminar. p347 (1991)
44. Annual Book of ASTM Standard, Part 10, p E134 (1974)
45. L J Bellamy. Advances in Infrared Group Frequencies. Methuen & CO.LTD (1968)
46. H Feuer. Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups. Robert E Krieger Publishing company (1981)